



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**NÁVRH RASTROVACÍHO SYSTÉMU PRO CHEMICKÉ
MAPOVÁNÍ POVRCHŮ VZORKŮ METODOU
SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU**

DESIGN OF A SCANNING SYSTEM FOR CHEMICAL MAPPING OF A SAMPLE SURFACE BY
THE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Suchánek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Novotný, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Martin Suchánek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Přesná mechanika a optika
Vedoucí práce: **Ing. Jan Novotný, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Návrh rastrovacího systému pro chemické mapování povrchů vzorků metodou spektroskopie laserem buzeného plazmatu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu umožňuje provádět chemickou analýzu povrchu vzorků s relativně vysokým prostorovým rozlišením daným velikostí ablačního kráteru. Informaci o prvkovém složení jednotlivých částí vzorku je následně možné vizualizovat do názorných grafů, tzv. chemických map.

Tento proces vyžaduje získat relativně velké množství spektroskopických dat z cílové oblasti povrchu vzorku. Pohyb ablačního laseru je obvykle řešen motorizací manipulátoru se vzorkem. Výhodou tohoto řešení je jeho jednoduchost, dostupnost a skutečnost, že po celou dobu měření zůstává neměnné geometrické uspořádání optických prvků. Nevýhodou je nízký rozsah mapování, relativně nízká rychlost a omezení kladená na rozměry a váhu vzorku.

Do jisté míry lze limity posunout alternativním přístupem, kdy je vzorek fixní a motoricky je vychylován svazek ablačního laseru. Mapování tohoto typu přinese současně benefit větší rychlosti a dosahu bez nutnosti manipulovat se vzorkem během analýzy.

Cíle diplomové práce:

- Rešerše existujících řešení obdobného zaměření, jejich kritický rozbor
- Optický návrh systému vzhledem ke specifickým potřebám metody LIBS
- Konstrukční návrh experimentální verze systému
- Sestavení a test dílčích částí systému
- Zhodnocení přínosu systému oproti klasickému řešení s manipulátory

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, A. W. , PALLESCHI, V. , SCHECHTER, I. (ed.). Laser induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, 2006.

HAHN, D. W. , OMENETTO, N. Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. Applied spectroscopy, 2012, Vol. 66, Issue 4: 347-419.

SMITH, W. Modern Optical Engineering. McGraw-Hill Education, 4th Ed. 2008

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Suchánek, M. *Návrh raastrovacího systému pro chemické mapování povrchů vzorků metodou spektroskopie laserem buzeného plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 66 stran. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novotný, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem danou diplomovou práci (*Návrh rastrovacího systému pro chemické mapování povrchů vzorků metodou spektroskopie laserem buzeného plazmatu*) vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a uvedl v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne 25. května 2018

.....

Bc. Martin Suchánek

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Novotnému, Ph.D. za trpělivost, pomoc a cenné rady při vytváření této diplomové práce.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je návrh skenovacího systému pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Diplomová práce obsahuje řešení o spektroskopické metodě, rastrovacích systémech včetně jednotlivých komponent využívajících se v tomto typu spektroskopie a chemickém mapování povrchů vzorků. V této práci je rastrovací systém použit v kombinaci s F - theta čočkou. Součástí práce je také konstrukční a optický návrh rastrovacího systému, následné vyhodnocení experimentálních výsledků a srovnání s původním motorizovaným systémem.

KLÍČOVÁ SLOVA

LIBS, rastrovací systémy, F-theta čočka

Abstract

The goal of this thesis is to design a scanning system for method of laser induced breakdown spectroscopy. The thesis contains research about laser induced breakdown spectroscopy, scanning system including all used components and chemical mapping of sample's surface. In this thesis, the scanning system is combined with F-theta lens. The construction and optical design of the scanning system, evaluation of measured results and comparison with original motorized positioning is included.

KEY WORD

LIBS, scanning system, F-theta lens

Obsah

Abstrakt	7
Abstract.....	7
Úvod	10
1. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu – LIBS.....	11
1.1 Princip metody LIBS.....	11
1.2 Výhody metody LIBS.....	13
1.3 Aplikace metody LIBS	14
1.4 Aparatura pro metodu LIBS.....	14
1.4.1 Laser	15
1.4.2 Spektrografy	17
1.4.3 Detektory.....	20
1.5 Chemické mapování	22
2. Optická skenovací sestava pro metodu LIBS	25
2.1 Skenovací systém.....	25
2.1.1 Skenovací systém s galvanometrickým skenerem	27
2.2 Vedení a fokusace laseru.....	30
2.2.1 Dichroická zrcadla.....	30
2.2.2 Skenovací a F-theta čočky	31
2.2.2.1 Laditelná čočka	31
2.2.2.2 F-theta čočka	32
2.3 Sběr záření plazmatu	34
2.4 Možnosti realizace sestavy	35
3. Experimentální část	39
3.1 Výběr komponent.....	39
3.1.1 Dichroické zrcadlo od firmy Thorlabs.....	39
3.1.2 F-theta čočka od firmy Wavelength-tech.....	40
3.1.3 Galvanometrické skenovací systémy.....	41
3.2 Konstrukční a optický návrh skenovacího systému pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu	42
3.2.1 Optický návrh v programu Zemax	42
3.2.1.1 Optický systém s galvanometrickým skenerem	45
3.2.1.2 Optický systém s gimbal držáky	47
3.2.1.3 Porovnání optických systémů	49
3.2.2 Konstrukční návrh.....	51

3.3 Měření	54
3.4 Možnosti zlepšení optimalizace	60
4. Závěr	61
5. Seznam zkratk.....	63
6. Reference	64

Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) slouží k chemické analýze složení materiálu. V dnešní době je analyzování složení materiálu již nedílnou součástí průmyslu, protože v posledních desetiletích neustále vznikají nové materiály. Nové materiály vznikají v oblasti nanotechnologií nebo v polovodičovém průmyslu. Dnes se vyvíjejí takové materiály, které pracují v extrémních podmínkách. Fyzikální, chemické i optické vlastnosti jsou určeny prostorovým rozložením prvků. Použitím vhodné analytické techniky je možné toto rozložení měřit a vizualizovat v podobě tzv. chemických map.

Chemické mapy vyžadují provedení velkého množství měření, proto jsou vzorky umístěny zpravidla na motorizovaný posuv s fixním laserovým paprskem. Motorizovaný posuv pohybuje se vzorkem do určitých bodů a měřením chemického složení v jednotlivých bodech na vzorku vytváříme chemické mapy. I když je motorizovaný posuv jednoduchým a dostupným řešením, není tento typ posuvu moc rychlý (omezení rychlosti na jednotky mm/s) a je i rozsahově omezený. Proto se v této práci budeme zabývat odlišným řešením, kdy vzorek je fixní a pomocí vychylování zrcadel bude laserový paprsek skenovat vzorek. Jako skenovací systém využijeme galvanometrická zrcadla v kombinaci s fokusační optikou. Jako fokusační optiku využijeme F-theta čočku, která nám bude zajišťovat, aby paprsek v jakémkoliv bodě skenovacího pole dopadal v jedné rovině.

V úvodních kapitolách diplomové práce se zabývám základním principem metody LIBS a její aparatury. Dále v teoretické části rozebírám jednotlivé optické komponenty optického skenovacího systému. Hlavní částí této práce je experimentální část. V této kapitole řeším optický a konstrukční návrh skenovacího systému pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu. Optický návrh byl proveden v programu Zemax a konstrukční návrh v programu Inventor. V závěru diplomové práce je zpracování naměřených výsledků a rozbor přínosu navrhovaného řešení oproti klasickému motorizovanému posuvu.

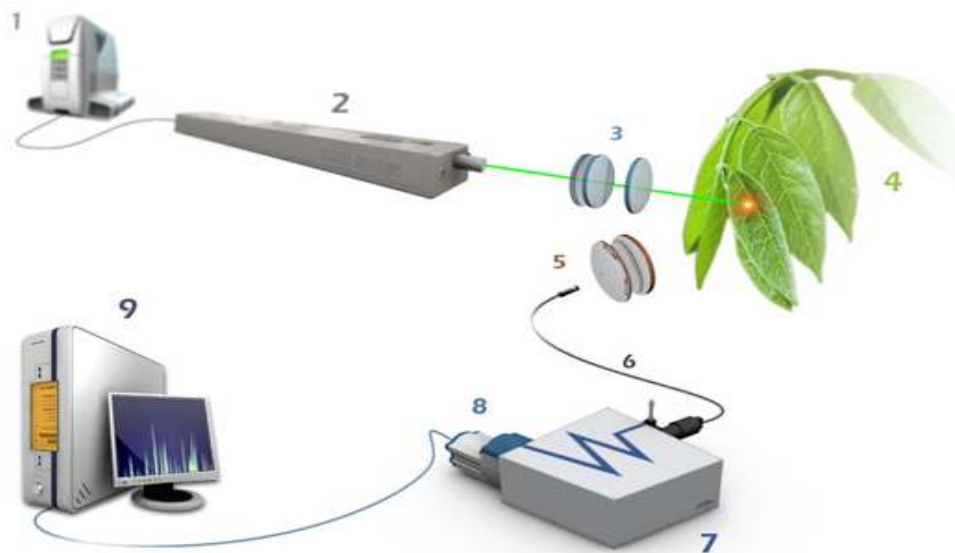
1. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu – LIBS

Základy spektrální chemické analýzy byly postupně budovány v průběhu 19. století, kdy si vědci uvědomili, že prvky emitují specifické barvy světla. Tyto specifické barvy, vlnové délky či frekvence odpovídají unikátnímu podpisu pro každý atom a iont, což se ovšem zjistilo až po zrodu atomové teorie. Po tomto uvědomění, se spektra stala „otiskem“ emitujících atomových druhů. ^[1]

Ze začátku se ke vzniku plazmatu využívaly různé druhy zdrojů jako slunce, oheň nebo výboj plynu. Ovšem v 60. letech 20. století vznikl velmi slibný zdroj pro vznik plazmatu, který chemici začali zkoumat pro jeho potenciál. Theodore Maiman vymyslel a sestavil první laser, který využíval jako aktivní prostředí rubín. Mezi prvními pozorováními pulsního laseru bylo vybuzení malého plazmatu na vzduchu. Emise z plazmatu ukázaly potenciál laseru jako zdroje pro spektrální chemickou analýzu. ^[1,2]

1.1 Princip metody LIBS

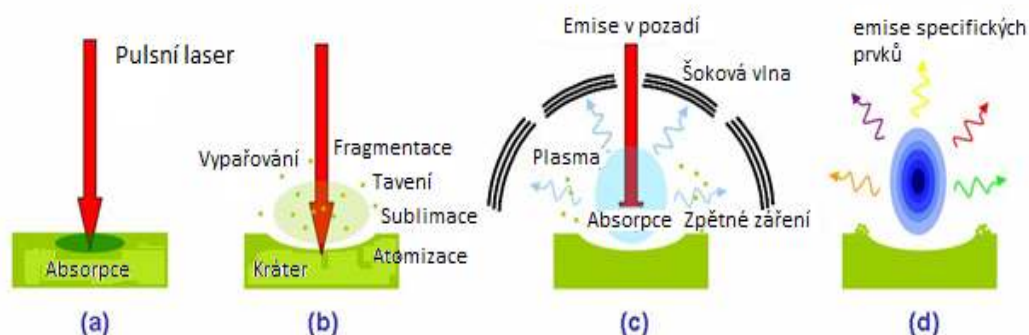
Spektroskopie laserem buzeného plazmatu = laser-induced breakdown spectroscopy (zkratka LIBS) je analytická metoda patřící do skupiny atomové emisní spektroskopie, která se nejvíce rozvíjí v posledních dvou desetiletích. Základní schéma soustavy pro metodu LIBS je na obrázku 1. Zdrojem záření je laser s energií pohybující se od desítek po stovky mJ/puls. Budící záření následně prochází fokusačními čočkami. Fokusovaný svazek na povrchu vzorku generuje plazma, které vypařuje malé množství vzorku. Plazmové záření je sbíráno sběrnou optikou a dopraveno optickým vláknem do spektrometru, který rozkládá dle vlnové délky. Po rozkladu světla ve spektrometru je emisní záření zaznamenáváno na detektoru. ^[1,2]



Obrázek 1: Jednoduchá apertura pro chemickou spektrální analýzu metodou spektroskopie laserem indukovaného plazmatu.
1. Energetický zdroj laseru, 2. laser, 3. fokusační optika, 4. vzorek, 5. sběrná optika, 6. optické vlákno, 7. spektrometr,
8. detektor, 9. počítač. Převzato z [27].

Plazma může být charakterizováno několika parametry, nejzákladnějším parametrem je stupeň ionizace plazmatu. Můžeme uvést dva extrémní stupně. Slabě a silně ionizovanou plazma. V málo ionizovaném plazmatu je poměr elektronů vůči iontům/atomům pod 10 %. Do kategorie slabě ionizovaného plazmatu spadá i metoda pro chemickou spektrální analýzu LIBS. Naopak je tomu u silně ionizovaného plazmatu, kdy je mnohem více elektronů vůči atomům/iontům, protože atomy jsou zbaveny svých elektronů, čímž se mění poměr elektronů vůči atomům a iontům.^[1]

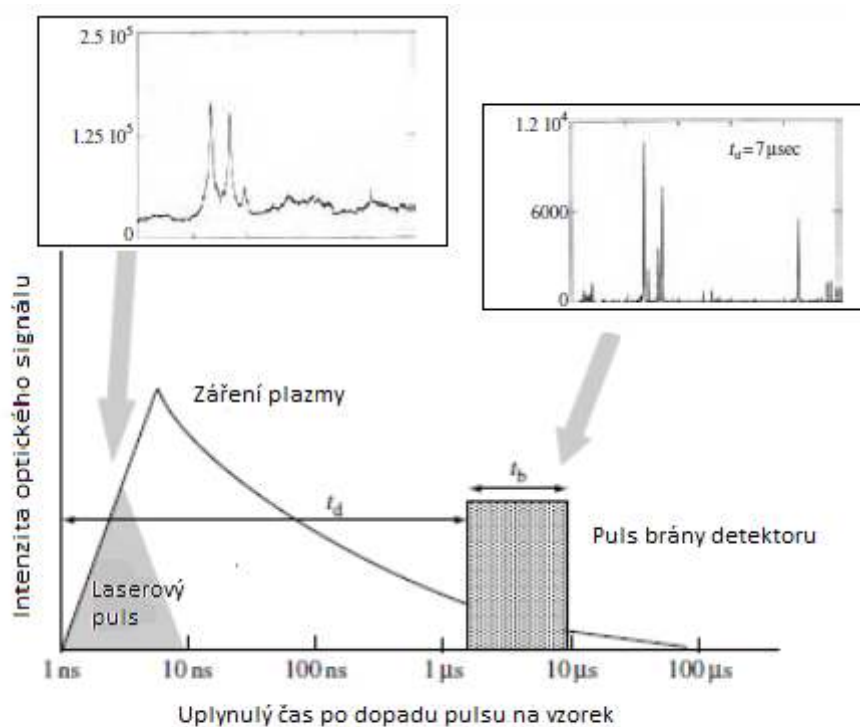
LIBS využívá ke spektrální analýze optickou emisi plazmy pro určení prvkového složení analyzovaného vzorku. Analýza začíná fokusovaným vysoko energiovým pulsem (velikost bodu od jednotek do stovek μm) o energii v řádech GW/cm^2 na povrch vzorku. Na povrchu zkoumaného vzorku se po dopadu energetického pulsu taví (ablatuje) a vypařuje malé množství materiálu. Materiál může být jakéhokoliv skupenství – plyn, pevné látky, kapaliny. Částice, uvolněné z povrchu materiálu, jsou excitovány multi-fotonovou absorbcí. Chemické vazby jsou rozbity a vzorek je atomizován. Kolizemi s jinými elektrony, ionty a zpětným brzděným zářením (=bremsstrahlung) získávají volné elektrony vyšší energii. Ionizace se rozšiřuje a vzniká plazma s hustotou elektronů $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a teplotou $10^3 - 10^4 \text{ K}$. Plazma má velikost několik milimetrů v závislosti na energii laserového pulsu a okolním tlaku. Rychlost rozšiřování plazmy je až 10^5 ms^{-1} v závislosti na zesílení a generuje charakteristickou šokovou vlnu.^[1,2,3]



Obrázek 2: Vývoj plazmatu. Převzato a upraveno z [26].

- a) Po dopadu pulsu na povrch vzorku dochází k absorpci. b) Následně dochází k ablaci – tavení, vypařování, atomizaci. c) Vytvoření plazmy, šokové vlny a emisního záření v pozadí. d) Emisní záření se specifickými prvky

Od počátku kontinuální záření plazmatu vytváří tzv. pozadí. Toto záření je tzv. inverzní brzděné záření. Jakmile laserový puls skončí, tak se plazma začne ochlazovat. Emisní záření v pozadí začne zeslabovat a díky tomuto zeslabení začnou být atomové emisní čáry prvků viditelné. Nejlepší časové okno k získání emisních spekter je od stovek ns do několik desítek μs od dopadu pulsu. Po skončení tohoto časového okna začne intenzita atomové emisní záření prvků klesat a začínají se objevovat molekulové vazby. Oblast vlnových délek, které nás většinou zajímají je v rozsahu od 200 nm do 900 nm, protože tento rozsah vlnových délek obsahuje atomové emisní čáry většiny chemických prvků.^[1,3]



Obrázek 3: Časový vývoj plazmatu od dopadu laserového pulsu. Převzato a upraveno z [1].

Při dopadu laserového pulsu vzniká charakteristické emisní záření v pozadí, které postupem času slábne a po uplynutí přibližně od 1 μ s do 10 μ s se otevírá měřící okno, kde je emisní záření v pozadí tak slabé, že jsou čistě vidět atomové emisní čáry prvků.

1.2 Výhody metody LIBS

Metoda LIBS má několik výhod oproti jiným spektrálním chemickým analýzám

- Jednoduchost.
- Vzorek se nemusí připravovat před měřením.
- Vzorek může být plynného, kapalného a pevného původu.
- Rychlost analýzy.
- Detekuje všechny prvky.
- Schopnost detekce prvků najednou během jednoho měření.
- Možnost využití metody LIBS na dálku. ^[1,2]

1.3 Aplikace metody LIBS

Metoda LIBS nachází využití v různých disciplínách

- Analýza farmaceutických materiálů
- Civilní a vojenské studie kontaminace životního prostředí
- Biomedicínské aplikace
- Chemické mapování povrchů
- Průmyslové aplikace^[1,2]

1.4 Aparatura pro metodu LIBS

Jak už bylo zmíněno v předchozích kapitolách, metoda LIBS je typ atomové emisní spektroskopie avšak od ostatních metod se liší hlavně principem. Má před nimi řadu benefitů, mezi něž patří relativní jednoduchost uspořádání (viz obrázek 1). Hlavními komponentami pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu jsou:

- Pulsní laser, který generuje optický puls k vytvoření mikroplazmatu.
- Fokusuující systém složený ze zrcadla a čoček – směřující a fokusující laserový svazek na povrch vzorku.
- Držák nebo kontejner na vzorek.
- Sběrná soustava složená ze zrcadel, čoček a optického vlákna, která sbírá záření a transportuje ho do detekčního systému.
- Detekční systém.
- Počítač a potřebnou elektroniku.^[1,2]

Montáž komponent není obtížná, jsou však vysoké požadavky na jednotlivé komponenty. Rozvoj metody laserem buzeného plazmatu a její následné aplikace jsou závislé na pokroku ve vývoji pulsních laserů, spektrometrů a detektorů.^[3]

Pulsní lasery jsou schopny generovat záření o výkonu více jak GW/cm^2 , což je potřeba pro vybuzení plazmatu na kterémkoliv vzorku. Typ laserů, které se využívají ke generování takto výkonných pulsů, jsou tzv. Q-spínané pevnolátkové lasery nebo vláknové lasery (více o těchto typech laserů v kapitole 1.4.1 Laser). Tyto typy laserů jsou oblíbené a používají se pro jejich poměr cena – výkon. V závislosti na použitém aktivním (zesilujícím) prostředí generují vlnové délky od infračerveného spektra (IR) do ultrafialové oblasti (UV), délka pulsu od ns do fs a energie od μJ do stovek mJ.^[1,2]

U spektrometrů jsou nejdůležitějšími parametry vysoká propustnost a rozlišení. Mezi základní využívané typy spektrometru patří například echelle spektrometr, který kombinuje široké spektrální rozsah a vysoké rozlišení, Czerny – Turner spektrometr je ale používanější kvůli relativně vyšší citlivosti.^[1,3]

Pro zlepšení poměru atomové emise signál vůči pozadí je důležitá rychlá elektronická závěrka. Rychlá elektronická uzávěrka je schopná snížit čas expozice až na ns. Dalšími důležitými parametry detektorů je vysoká citlivost, kvantová účinnost, nízký temný proud a vysoký dynamický rozsah.^[1,3]

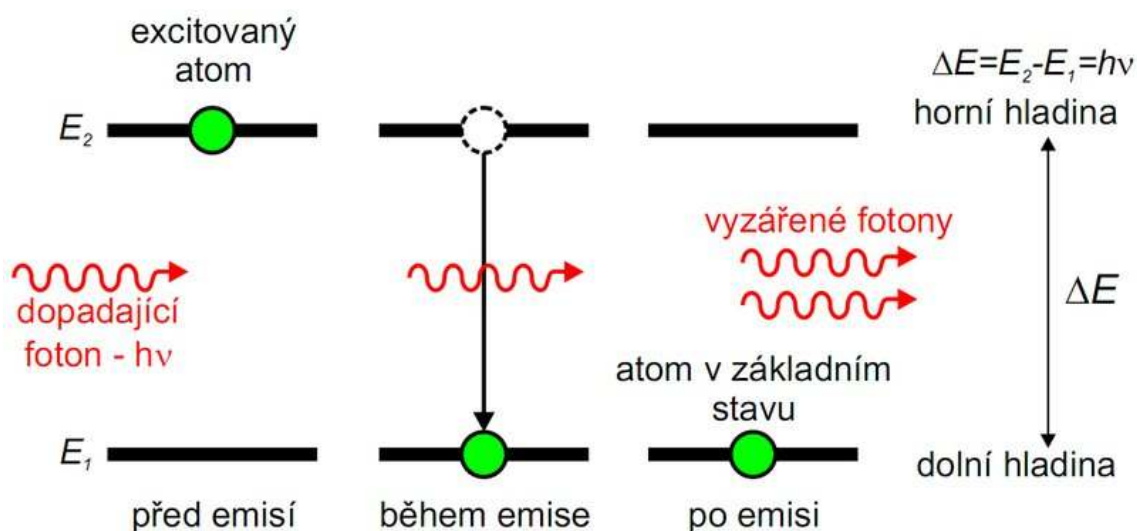
1.4.1 Laser

Slovo LASER pochází z anglického light amplification by stimulated emission of radiation = zesilování světla využitím stimulované emise. Laser se využívá pro optické zesilování světla. Základním stavebním kamenem je aktivní prostředí, ve kterém dochází k zesilování optického záření stimulovanou emisí dodáním budící energie a které je vhodně umístěno do optického rezonátoru (soustava dvou a více zrcadel). V optickém rezonátoru vzniká stojatá vlna. Dodáním externí energie do aktivního prostředí dochází k narušení termodynamické rovnováhy a tzv. inverzi populace hladin. V termodynamické rovnováze je populace na energetických hladinách dána Boltzmanovým rozdělením:

$$N_2 = N_1 e^{(-\frac{E_2-E_1}{kT})} \quad (1)$$

kde $E_{1,2}$ jsou energetické hladiny kvantových soustav, $N_{1,2}$ jsou populace hladin, k je Boltzmanova konstanta. [4]

Inverze populace hladin znamená, že ve vyšších energetických hladinách je větší populace než na nižších. Dopadající foton stimuluje excitovaný atom na vyšší energetické hladině, aby došlo k přechodu na základní hladinu za doprovodu vyzáření fotonu se stejnými vlastnostmi jako stimulující foton = stimulovaná emise. Laser začne generovat poté, co se vykompenzují ztráty v rezonátoru. Laser může pracovat v kontinuálním, pulsním a impulsním režimu. Generace pulsů jsou založeny na ovlivňování parametrů v něm a uvnitř rezonátoru. Řízením ovlivňování ztrát optického rezonátoru dosáhneme ns pulsů a vysokých energií. Tato metoda se nazývá Q-spínání a ovlivňuje činitel jakosti optického rezonátoru. Prvek zvyšuje ztráty v rezonátoru, jakmile přestane zvyšovat ztráty, dojde uvolnění energie v podobě ns pulsu o velké energii. Q-spínání dosáhneme pomocí satureovatelných absorbérů, elektricky (Pockelsova nebo Kerrova cela), akusticky nebo mechanicky (rotující zrcadlo, závěrka). [4]



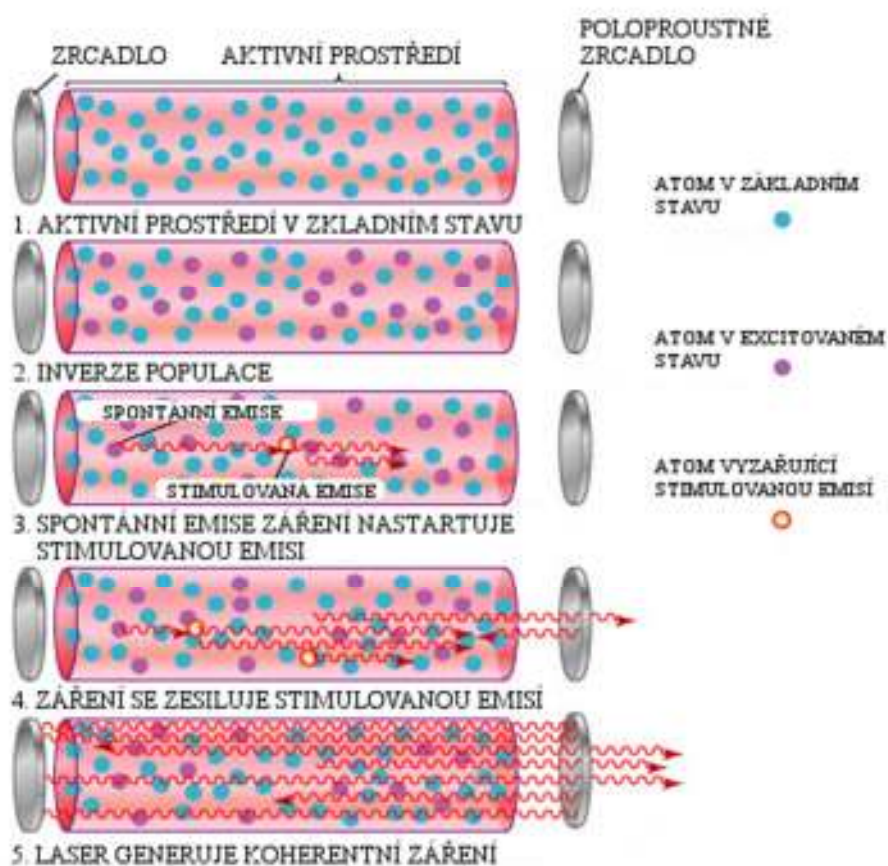
Obrázek 4: Schéma principu stimulované emise. Převzato z [28].

Nejpoužívanějším typem laseru v metodě spektroskopie laserem buzeného plazmatu je Nd:YAG, který spadá do skupiny pevnolátkových laserů. Aktivním prostředím je matrice (krystal), ve kterém jsou rozmístěny aktivátory (atomy, ionty zúčastňující se procesu generace optického záření. Nd:YAG má

za aktivní prostředí yttrium aluminium granát, ve kterém jsou rozmístěny aktivátory neodymu. Základní vlnová délka Nd:YAG laseru je 1064 nm , tuto vlnovou délku můžeme změnit přidáním krystalu, díky kterému můžeme generovat druhou/třetí/čtvrtou harmonickou frekvenci, což odpovídá vlnovým délkám $532/355/266\text{ nm}$. Nd:YAG laser má opakovací frekvenci $10 - 50\text{ Hz}$ a je i komerčně dostupný. [1,2,4]

Můžeme zmínit i další lasery, které by mohly být využity pro metodu LIBS. Například dusíkový laser patří do skupiny plyných laserů (molekulární lasery). Tento typ laseru je schopný generovat záření od UV až po IR. Dusíkový laser se nejčastěji využívá pro generaci optického záření na vlnové délce $0,337\text{ }\mu\text{m}$. Plyné lasery mají aktivní prostředí v plynné fázi a k přechodu dochází mezi energetickými hladinami buď atomu, iontu nebo molekuly. Plynové lasery jsou homogennější než pevnolátkové lasery, a proto mají menší rozbíhavost svazku. Buzení laserového záření je zpravidla dosaženo elektrickým výbojem. Výstupní výkon není tak velký z důvodu menší hustoty aktivních částic. Zvýšení výkonu může být dosaženo velkým objemem aktivního prostředí. Dalším typem laseru, který může být použit pro vytvoření plazmatu na povrchu vzorku, jsou vláknové lasery, kde aktivním prostředím je optické vlákno, které je dopováno aktivátory. [1,4]

Laser musí splňovat několik důležitých parametrů specifických pro metodu LIBS – energie pulsu, opakovací frekvence pulsu, kvalita svazku, velikost svazku, chlazení a zdroj elektrické energie. Vlnová délka laserového svazku není ve většině případů tak důležitým faktorem, výjimečně však může být určitá vlnová délka účinnější na specifický materiál než jiná vlnová délka. [1]



Obrázek 5: Princip laseru. Převzato z [28].

1.4.2 Spektrografie

Plazmové světlo obsahuje informace o složení charakteristických emisních čar každého prvku, neboli o složení prvků zkoumaného materiálu. Celé emisní spektrum každého prvku je unikátní a pro jejich analýzu musíme použít systémy, které mají vysoké rozlišení. Systém s vysokým rozlišením je důležitý v případech atomové emisní analýzy, protože existuje možnost, že by nastala tzv. spektrální interference. Spektrální interference je překrytí dvou nebo více emisních čar, které mají blízkou vlnovou délku nebo jí mají tak blízkou, že se překrývají a to brání jednoznačnému určení prvku, který sledujeme. Plazma je nehomogenní, protože se rozpadá dočasně po vzniku a distribuci materiálu v plazmě, proto šířky spektrálních čar mohou být zúženy se zpožděním pozorování nebo sledování emise z různých oblastí plazmy. Šířka čáry prvku určuje celá řada faktorů, mezi nimi: tzv. Starkovo rozšíření (vysoká elektronová hustota v plazmě) nebo tlakové rozšíření (kolize mezi prvky).^[1,2]

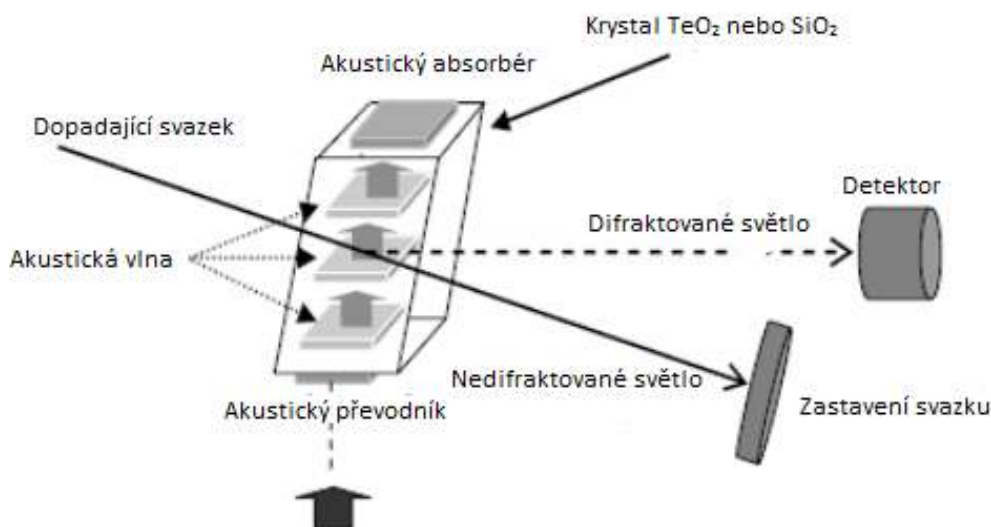
Metoda spektrálního rozlišení závisí na jednotlivých aplikacích. Může být jednoduchá jako úzkopásmový filtr, který propouští pouze jedinou vlnovou délku nebo může být použit složitější spektrometr typu echelle nebo Czerny – Turner, který měří užitečný region vlnových délek.^[1,2]

Existují různé typy spektrografů, které se dají využít v metodě LIBS:

- Spektrální filtry – jedna fixní vlnová délka
- Akusto-optický přeladitelný filtr – měří jedinou vlnovou délku, ale může se přeladit na jinou vlnovou délku.
- Monochromátor – jediná vlnová délka, přeladitelný, vysoké rozlišení.
- Echelle spektrometr
- Mřížkový spektrograf^[1,2]

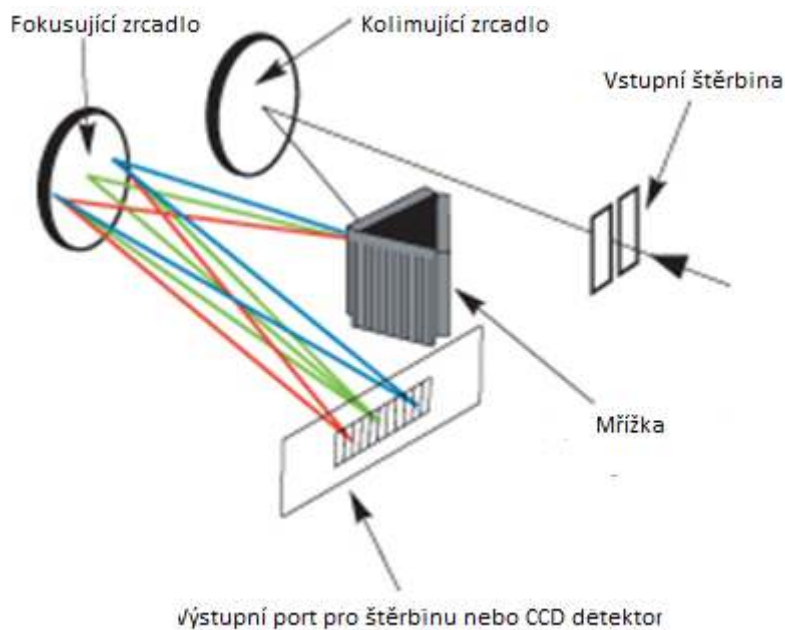
Ke každému typu spektrografu si řekneme pár slov. Spektrální filtry mohou být typu „Long wave pass“, aby se potlačily druhé řády ve spektrometru nebo barevné filtry, které propouští pouze požadovanou oblast, aby se potlačily ostatní vlnové délky. „Čárový“ filtr nebo úzký širokopásmový filtr se používá pro přenos určité emisní čáry (můžeme pozorovat pouze jednu nebo více fixních emisních čar).^[1]

Dalším typem spektrografu jsou akusticko-optické laditelné filtry, což jsou elektricky laditelné širokopásmové filtry. Tento typ filtru se skládá z krystalu TeO_2 nebo SiO_2 , který je spojen s piezoelektrickým převodníkem, který je řízen rádiovými frekvencemi, aby se generovala akustická komprese vln v krystalu, která periodicky mění index lomu krystalu. Změna indexu lomu v krystalu má podobné účinky jako difrakční mřížka. Kolimovaný svazek dopadá na krystal pod Braggovým úhlem a je difraktován do prvního řádu. Frekvenční změny akustické vlny určují prostorový vzor a z tohoto důvodu i vlnové délky difraktovaného světla.^[1]



Obrázek 6: Akusto-optický filtr. Převzato a upraveno z [1].

Existuje spousta druhů spektrometrů: Littrow, Ebert-Fastie, Czerny-Turner, Paschen-Runge. Liší se v počtu zrcadel (jedno nebo dvě), které kolimují a fokusují svazek. Nejčastější variantou je Czerny - Turner. Plazmové světlo se zobrazuje na vstupní štěrbinu, přes kterou světlo prochází a dopadá na první zrcadlo, které kolimuje svazek na mřížku. Kolimovaná plazma by měla ideálně celou mřížku pokrýt. Na mřížce se světlo odráží pod různými úhly v závislosti na vlnové délce. Po odrazu na mřížce světlo dopadá na druhé zrcadlo, které fokusuje spektrum do ohniskové roviny. Detektor zaznamená spektrum v oblasti ohniskové roviny. Štěrba dovoluje projít vybraným vlnovým délkám na detektor. ^[1,2]



Obrázek 7: Czerny-Turner spektrometr. Převzato a upraveno z [29].

Čím menší je f číslo, tím větší je schopnost soustavy nashromáždit světlo. F číslo (nebo také značeno jako $f\#$) je dáno průměrem zrcadel d a vzdálenosti od vstupní štěrby prvního zrcadla f , což odpovídá vzorci:

$$f\# = \frac{f}{d} = \frac{1}{2NA}, \quad (2)$$

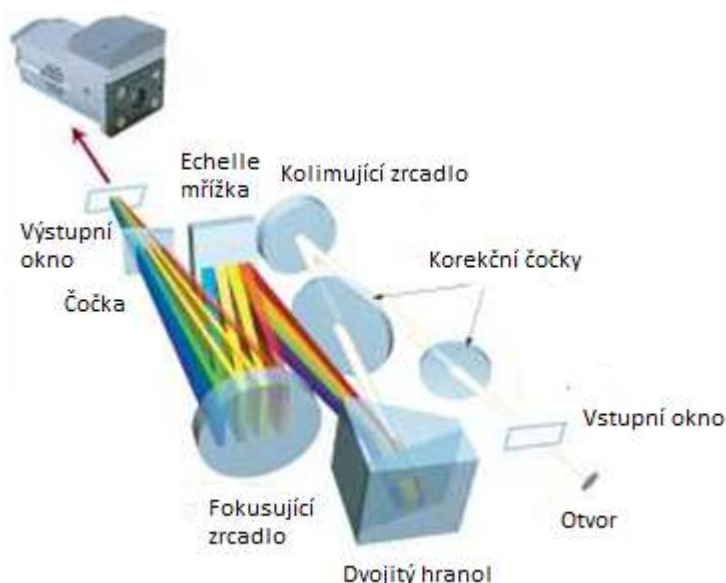
kde NA je numerická apertura. Větší ohnisková délka má za následek větší disperzi. ^[1]

Disperze mřížky spektrografu je měřena rozptylem vlnových délek. Úhlová disperze je definována $d\theta/d\lambda$, což znamená úhlovou separaci dvou vlnových délek, které jsou vzdáleny o $d\lambda$.

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{a} \cos \beta, \quad (3)$$

kde θ je úhel mezi normálou mřížky a difraktovaným svazkem, m je řád spektra, a je rozhodující rozestup (reciproké číslo čar na jednotku vzdálenosti). Tento typ Czerny-Turner spektrografu je už století starý. Pro metodu LIBS byl vyvinut Czerny – Turner spektrograf s dvojí mřížkou, který má vysoké rozlišení. ^[1]

Echelle spektrograf rozkládá světlo ve dvou ortogonálních směrech využívající dva disperzní prvky. Jeden z disperzních prvků je tzv. echellova mřížka, kde je počet čar/mm je mnohem menší než je typicky používaných mřížek u jiných spektrografů. Echellova mřížka je používána při velkých úhlech, takže se produkují spektra o velké disperzi, ale malém spektrálním rozsahu. Různé řády mřížky se překrývají a jsou prostorově odděleny, protože se využije další disperzní prvek, jako je například hranol. Vytvoří se echelleogram, který je zaznamenán na CCD nebo ICCD. Řády jsou vidět v echelleogramu s delšími vlnovými délkami, které jsou situovány ve spodní části. Světelné body souhlasí se specifickými prvkovými čarami. Software převádí echelleogram na spektrum. ^[1,2]



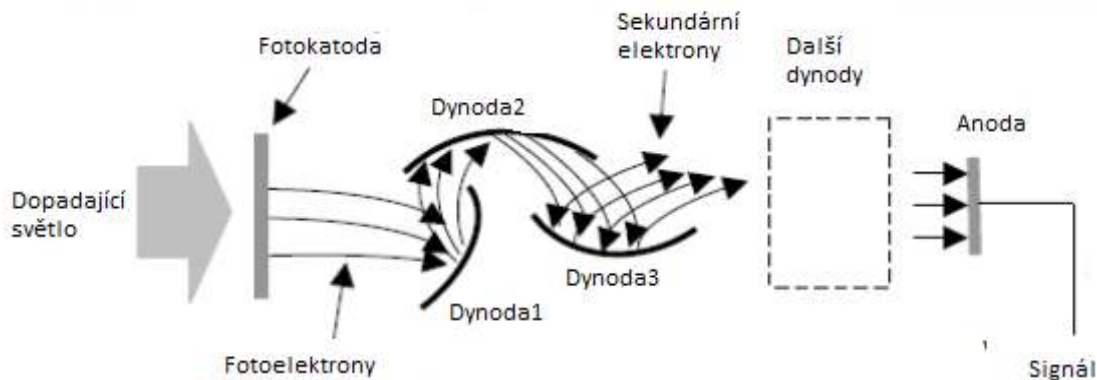
Obrázek 8: Echelle spektrograf. Převzato a upraveno z [30].

1.4.3 Detektory

U detektoru je kvůli dynamice plazmy důležité jeho rozlišení. Rychlá elektronická uzávěrka je schopná snížit čas expozice až na μs což zlepší poměr atomové emise signál vůči pozadí. Důležitými parametry detektorů jsou vysoká citlivost, kvantová účinnost, nízký temný proud a vysoký dynamický rozsah. Využívají se nejčastěji detektory typu EMCCD, ICCD a v poslední době také detektory typu CMOS.^[3]

Detektor se vybírá například podle počtu monitorovaných prvků nebo typu použité spektrální metody. Mezi nejjednodušší detektory patří fotonásobiče nebo lavinové fotodiody. Fotonásobiče měří okamžitou hodnotu intenzity světla a jsou použity s čárovými filtry nebo monochromátory. V kombinaci s těmito spektrometry měříme pouze úzký rozsah vlnových délek. Tento typ detektoru je poměrně levný, kompaktní a dočasnou odezvou pod 1 ns. Materiál fotokatody poskytuje maximální citlivost na určitý spektrální region. Světlo, které dopadá na materiál fotokatody, uvolňuje elektrony, které následně projdou soustavou dynod, které jsou pokryty sekundárním emisním materiálem. Dopadem elektronů na sekundární emisní povrch se uvolňují další elektrony. Elektrony uvolněné ze sekundárního emisního povrchu jsou stejné jako elektrony produkované světelným pulsem na fotokatodě. Dochází k násobení/zesílení proudu elektronů. Elektrony prochází dynodovým řetězcem a shromažďují se na anodě a dostáváme jako výsledek proudový signál (zesílení až 10^6).^[1,2]

Lavinové diody jsou detektory pevnolátkového typu s rychlou odezvou a velkým poměrem signál-šum. Výstup z lavinové diody je proud, který je úměrný intenzitě světla dopadajícího světla. Výsledný signál je napětí, abychom viděli výsledný signál v tomto tvaru, musí se proud po nějaký určitý časový úsek integrovat na kondenzátoru. Většinou vyráběny jako pole.^[1,2]

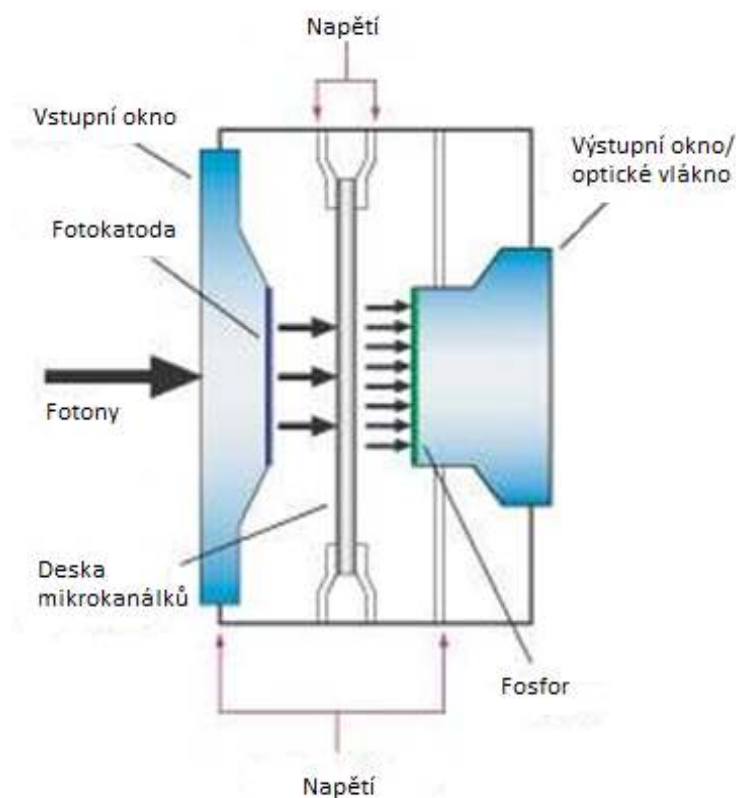


Obrázek 9: Princip fotonásobičů. Převzato a upraveno z [1].

V dnešní době se nejvíce používají detektory typu CCD a ICCD. CCD (= charged coupled device) je dvou dimensionální polovodičová součástka. Detekční pole se skládá ze světla citlivých částí tzv. pixelů (velikost je od $13 \times 13 \mu\text{m}$ do $26 \times 26 \mu\text{m}$), kde se na každém pixelu shromažďují signály světla. CCD detektory využívají jevu známého jako fotoefekt. Světlo dopadá na pixely, ve kterých se uvolňují elektrony. Počet těchto elektronů je úměrný intenzitě světla. Po uvolnění elektronů vznikají díry (kladný náboj), které jsou přitahovány na elektrodu na spodní části CCD. Dvou dimensionální provedení (plošné CCD) je soustava lineárních CCD, které jsou spojeny na ně kolmým lineárním CCD. Hodnoty z prvních pixelů se posunou do vodorovného řádku. Hodnoty z pixelů svislých řádků ve vodorovném

řádku se posouvají do obrazového zesilovače. Následně se ze svislých řádků posouvají další hodnoty z pixelů do vodorovného řádku. CCD se využívají pro integraci světla, což znamená, že shromažďují světlo po nějakou dobu a následně je informace přečtena. Čtení se provádí postupně – jeden pixel v čase, což omezuje rychlost. CCD detektory mají nízkou hodnotu černého proudu, což umožňuje delší integrační čas.^[1]

Typ ICCD je citlivější a dražším typem detektoru CCD. Tento detektor obsahuje mikro-kanálky, které zvyšují citlivost. Mikro-kanálky jsou spojeny s CCD pomocí čoček nebo optického vlákna. Na vstupu mikro-kanálků je fotodioda, která konvertuje fotony na elektrony, které jsou zesíleny pomocí mikro-kanálků. Na konci mikro-kanálků je fosforová obrazovka, která konvertuje elektrony zpět na fotony, které jsou následně vedeny optickým vláknem na CCD.^[1]



Obrázek 10: ICCD detektor. Převzato a upraveno z [31].

1.5 Chemické mapování

V posledních desetiletích vznikají nové materiály pro různé odvětví průmyslu. Nové materiály vznikají v oblasti nanotechnologií, vznikají nové lehké, ale pevné materiály, nové materiály v polovodičovém průmyslu nebo materiály, které pracují v extrémních podmínkách. Důležité při výrobě nových materiálů je potřeba pochopit a vyhodnotit dosažených fyzikálních, optických a chemických vlastností. K vyhodnocení těchto vlastností slouží několik analytických metod jako je LIBS, SIMS, XPS, AES, Ramanova spektroskopie.^[5]

Jednotlivé vlastnosti materiálu obvykle závisí na prostorovém rozložení chemických prvků. Techniky, které dokáží spojit prostorové souřadnice a chemické složení jsou dnes již nedílnou součástí při vytváření nových materiálů nebo zobrazování složení všech materiálů použitých v praxi a jsou známy jako metody chemického zobrazování. Chemické zobrazování nebo kompoziční mapa určuje prostorovou distribuci jednotlivých prvků ve vzorku. Chemické mapy mohou být ve 2D nebo i vyšší dimenzi.^[5]

Základní princip generování chemických map metodou LIBS je výsledná informace o složení vzorku spojená s prostorovými souřadnicemi. Tímto spojením informací generujeme chemické mapy, které poskytují prostorové rozložení chemických prvků vzorku. Generovaných map dosáhneme různými pracovními módy, avšak princip a sestava metody LIBS zůstává stejná.^[5]

Pracovními módy jsou:

- *2D chemické mapy*

Tento typ chemických map obsahuje 2D informaci o složení povrchu. Chemické složení analyzovaných částí mohou být spojovány s prostorovými souřadnicemi. Takto získáme 2D chemické mapy různých prvků stejného vzorku. Citlivost povrchu a laterální rozlišení určují podmínky zaostření a energie pulsu.

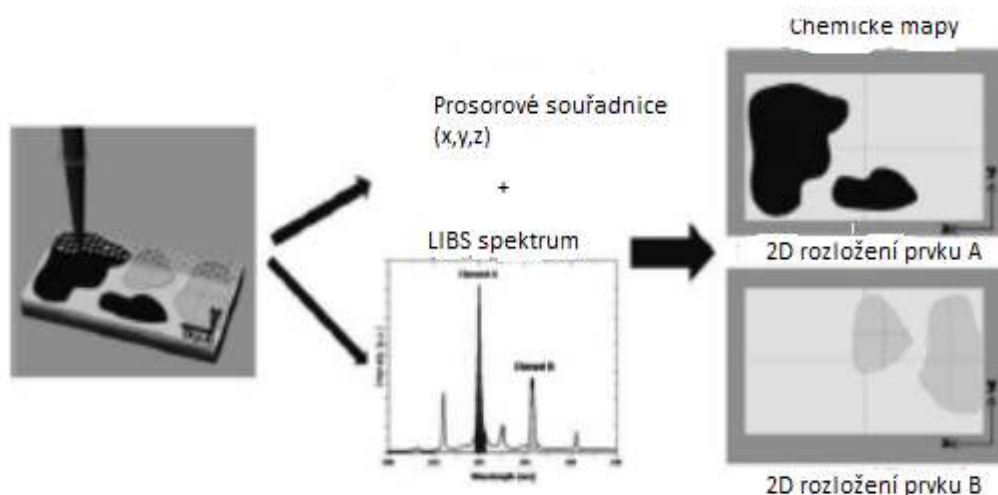
- *2D tomografické mapy*

Mód tomografických map získává 2D chemické mapy v různých hloubkách/vrstvách. Složení z různých hloubek vzorku získáváme měřením stejné skenovací oblasti.

- *3D chemické mapy*

Pro získání 3D chemických map můžeme využít dva různé přístupy. Skenujeme povrch vzorku, abychom získali informaci o prvkovém složení. K dosažení 3D chemické apy se toto opakuje pro každou vrstvu vzorku a výsledná data se pak složí dohromady.

Další možností k získání 3D chemické mapy je využití po sobě jdoucích laserových pulsů. Tyto laserové pulsy se postupně dostávají do různých hloubek vzorku, což se následně opakuje i v dalších souřadnicích na vzorku. Spojením dat z různých prostorových souřadnic a hloubek vzorku dostaneme 3D chemické mapy. 3D chemické mapy se dají využít pro vzorky, které nemají rovný povrch.^[5]



Obrázek 11: Chemické mapování. Převzato a upraveno z [5].

Existují různé experimentální přístupy k chemickému mapování metodou LIBS v závislosti na typu analyzovaného vzorku, velikosti skenovaného pole, času na analýzu, potřebě laterálního a hloubkového rozlišení.

- Makro-LIBS

V tomto přístupu se použije stejné konstrukční uspořádání jako pro klasický provoz. Vzorek musí být umístěn na motorizovaný posuv, který nám poskytne skenování vzorku. Výsledná data následně program zpracuje do chemické mapy.

Mapování v přístupu Makro-LIBS můžeme aplikovat k určování chemických map bod po bodu. V průmyslu má tento přístup mnoho různých využití: vyhodnocování fotovoltaických článků pro průmyslovou výrobu, charakterizace automobilových katalytických konvertorů nebo topografické analýzy elektrod.

- Mikro-LIBS

Mikro LIBS přístup se využívá pro mapování, kde je potřeba rozlišení μm , avšak laterální rozlišení není dobré. Tato metoda se snaží zlepšit prostorové rozlišení s výsledkem rozlišení až $3\ \mu\text{m}$. Takového to rozlišení bylo dosaženo pomocí standardní konstrukce LIBS s použitím mikroskopového objektivu a úzce fokusovaného laserového svazku.

- Rychlé mapování

Další oblastí zkoumání mapování je zvýšení rychlosti analýzy. Zvýšení rychlosti může být dosaženo použitím rychle opakovatelného pulsního laseru. Využívá

se Nd:YAG laser s opakovatelností až 1 kHz. Zde ale nastává problém s kamerou ICCD, která má poměrně malou čtecí rychlost a proto musí být přidán další detekční systém. Tento problém může být řešen kombinací Paschen - Runge spektrografu s fotonásobiči, protože Paschen – Runge spektrometr využívá sférické konkávní mřížky, které jsou umístěny v kruhovém obvodu. Několik výstupních štěrbin je umístěno v různých polohách na kružnici okolo mřížek, aby bylo možné zvolit požadovanou difraktovanou vlnovou délku.

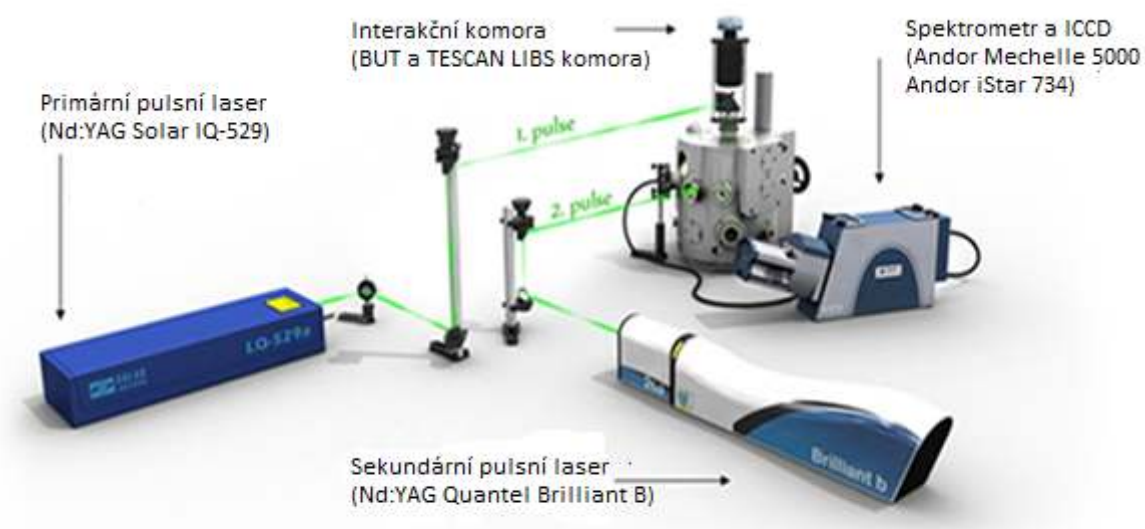
- Mikro řádkové mapování

Tento alternativní přístup zvyšuje rychlost analýzy. Základní myšlenkou tohoto přístupu je využití cylindrické čočky ke generování mikro řádkových plazma přes vzorek. Cylindrická čočka kombinovaná s odpovídajícím sběrným systémem dovoluje jedné dimenzi ICCD poskytnout spektrální informaci a druhé dimenzi prostorovou informaci, což znamená, že každá pozice mikro řádku, kde vzniká ablace, generuje signál v určité výšce na ICCD detektoru. ^[5]

Několik pracovních módů a typů mapovacích nástrojů umožňuje generovat chemické mapy s 2D a 3D informacemi o prvkovém složení spojené s prostorovými souřadnicemi. Nejběžnější případem jsou 2D chemické mapy vzorku s různými úrovněmi hloubky. 3D chemické mapy vznikají buď opakováním skenovacího pole vrstvu po vrstvě, nebo jako profily hloubky opakované v okolních pozicích. K získání chemických map existují 4 experimentální přístupy – makro LIBS, který se neliší od běžného nastavení. Mikro LIBS je odlišný přístup, kde se využívá mikroskopického objektivu nebo objektivu s dlouhou pracovní vzdáleností ke zvýšení prostorového rozlišení mapy. Mikro řádkové mapování využívá cylindrickou čočku k vytváření mikro řádkové plazma, což snižuje čas k získání dat a zvyšuje prostorové rozlišení. Přístup rychlého mapování závisí na výběru vysoce opakovatelného pulsního laseru. ^[5]

2. Optická skenovací sestava pro metodu LIBS

Základní měřicí sestava metody LIBS se skládá z laseru, který generuje vysoko-energetický puls. Laserové záření je pak fokusováno čočkou na povrch vzorku, kde se vytvoří mikroplazma. Mikroplazma (emitované záření) je soustavou čoček nebo optickým vláknem sbíráno a transportováno do frekvenčně disperzivního nebo selektivního zařízení a následně detekováno. Každý puls, který dopadne na povrch, vytváří mikroplazma. Signály z mikroplazmat jsou průměrovány ke zvýšení přesnosti měření.^[1]



Obrázek 12: Sestava metody LIBS. Převzato a upraveno z [32].

2.1 Skenovací systém

Optické a laserové skenovací systémy slouží ke kontrolovanému odchylování světla. Obecně skenovací systémy jsou široké téma, které zahrnuje mechanismy řídicí vychylování světla a optické systémy, které spolupracují s těmito mechanismy. Nejobecněji se skenovací systémy dělí na Remote, Input/Output.^[6,7]

Remote (dálkové) skenování je pasivní (neinvazivní) skenování, které chytá pasivní záření. Tento typ skenování nacházíme v našem běžném životě. Aplikace této metody jsou v medicíně, v průmyslu (nedestruktivní testování, detekce elektrických obvodů), vědecké (astronomie, počasí), vojenské (noční vidění, rakety). Cílem remote skenování je obdržet reprezentativní podpis cíle v podobě signálu pro následné zaznamenání.^[6,7]

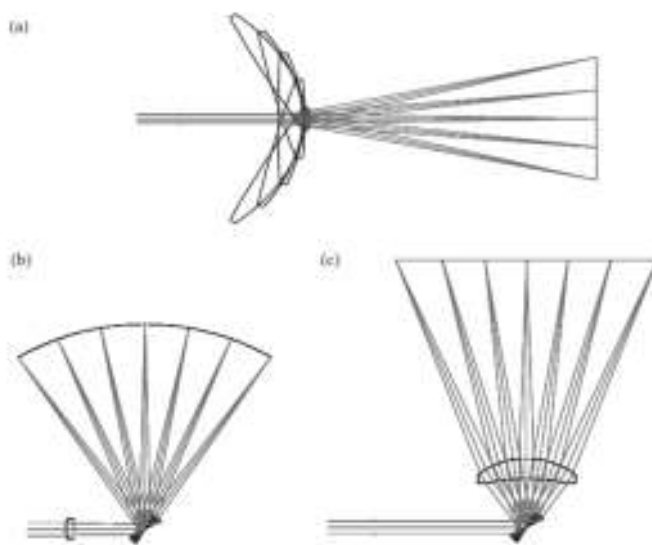
Input/Output je aktivní skenování, kdy skenovací systém osvětluje předmět nebo medium laserovým bodem z laserového zdroje. Input skenování detekuje záření rozptýlené od skenovacího bodu a vytvoří signál. Aplikace input skenování je skenovací konfokální mikroskop, laserový radar,

barevná separace. Output skenování nahrává a zobrazuje a je modulován signálem. Aplikace Output skenování jsou medicínské výstupní obrazy, skladování optických dat.^[6,7]

Remote, Input/Output skenování je obecné dělení. Když se zaměříme na laserové skenování, které se může lišit složitostí systému od jednoduchého kolimovaného laserového paprsku až po komponenty upravující laserový paprsek (beam expandéry, vyšší množství skenerů, modulátory). Existují tři základní konfigurace laserového skenování: objective, post-objective a pre-objective.

- Objective – objektiv, laserový zdroj nebo obrazová rovina se pohybují. Skenování je docíleno rotací okolo vzdálené osy. Jako pohybující objektiv může být odrazné zrcadlo, refraktivní čočka nebo difrakční prvek (holografický disk).
- Post-objective - toto je jeden z nejjednodušších optických systémů, protože funguje na ose. Rotace osy skeneru může být ortogonální k optickým osám (galvanometr). Využívá se v aplikacích nízkého rozlišení.
- Pre-objective – Svazek je zobrazen na rovinný povrch. Vstupní pupila skenovací čočky je umístěna v nebo blízko skenovacího prvku. Na průměru vstupní pupily, geometrii vstupního svazku a úhlu skenovacího pole závisí čistota skeneru do skenovací čočky. Tento typ systému velmi častý a vyžaduje více prvkové čočky s rovinným polem.^[6,7]

Skenovací systémy využívají, co nejvíce dokonalý vstupní Gaussovský svazek. Kvalita Gaussovského svazku závisí na použitém laseru a kvalitě svazku.



Obrázek 13: Typy laserového skenování; a) objectives; b) post-objectives; c) pre-objectives. Převzato z [7].

2.1.1 Skenovací systém s galvanometrickým skenerem

Galvanometry (také nazývané jako Galvo skenery) patří mezi základní optické skenery, které nachází místo jako řešení pro polohování v laserových aplikacích. Galvo skenery nabízejí flexibilitu, přesnost a rychlost. Technologie je dnes nabízena s uzavřenou smyčkou se šířkou pásma stovek Hz a krokovou odezvou v rozsahu 100 ms.^[8]

Brzké době po vyvinutí galvanometrických systémů se rozpoznal dynamický a optický potenciál, protože by použit pro zápis zvukových stop do mluvených filmů. Následně se galvanometrické skenery začali používat v kombinaci s lasery. V šedesátých letech se použili v grafickém průmyslu. V šedesátých letech byl první milník. Od objevení motoru fungujícího na principu magnetického točivého momentu, se rozvíjel pohyb železných skenerů. Druhým milníkem byla osmdesátá léta, kdy se začali využívat permanentní magnety, které poskytly motoru s magnetickým točivým momentem mnohem větší točivý moment. Třetím a posledním milníkem bylo spojení galvanometrických systémů s počítači.^[8]

Galvo skenery se využívají v oblastech laserového zpracování materiálu (vrtání, značení), DNA analýze a systémech objevující drogy.

K vytvoření galvo systému s uzavřenou smyčkou jsou potřeba tři základní elementy

- polohovací pohon,
- detektor polohy,
- kontrolní elektronické servo řízení uzavřené smyčky pro vysokou rychlost a vysokou přesnost polohování.^[8]

V závislosti na úrovni přesnosti polohování, rychlosti, velikosti a ceny, jsou různé topologie a technologie galvo skeneru.^[8]

Polohovací pohon funguje na permanentním magnetickém motoru, který funguje na principu interakce permanentního magnetu a magnetického pole, které je vytvořeno proudem procházející cívkou. Vytváří točivý moment a sílu působící na rotor pohonu, který je zavěšen na sadu ložisek. Galvanometrické pohony jsou dostupné ve třech různých konfiguracích magnetu a cívky

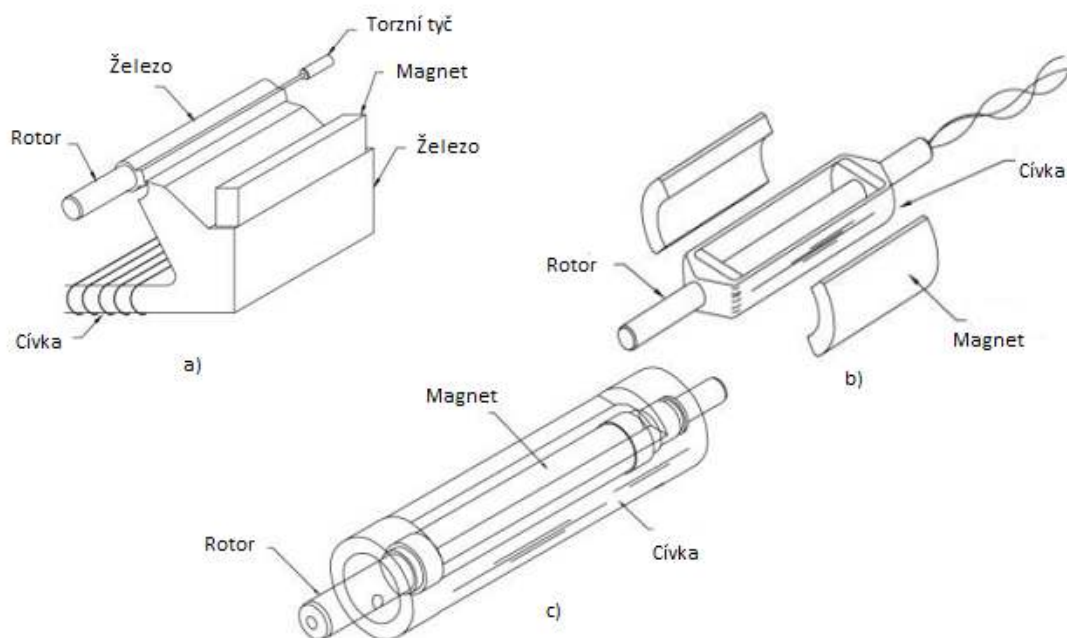
- Pohybující se železo jako pohon
Schopnost konstantního vysoce polohovatelného točivého momentu avšak je omezená jeho vysoká rychlost kvůli magnetické saturaci v železném rotoru. Často k dostání se starším detektorem polohy – potřeba pružiny torzní tyče, čímž se snižuje přesnost a stabilita.
- Pohybující se cívka jako pohon
Charakteristická mechanická rezonanční frekvence vzniká díky designu rotoru a použití magnetu z NdFeB kvůli jeho vysoké hustotě energie. Konstrukce pohyblivé cívky je spojena předním koncem s pohybovým detektorem (vysoká přesnost polohování).
- Pohyblivý magnet
NdFeB magnet s vysokou hustotou energie poskytuje nejvyšší polohovací rychlost a to díky rezonanční charakteristické frekvenci. Tato frekvence je důsledek vynikající tuhosti a pevnosti pevné látky.^[8]

Klíčové kritéria pohonu galvanometrů jsou

- poměr točivý moment/setrvačnost
- mechanická rezonanční frekvence
- charakteristika opakovatelnosti polohování
- životnost ložisek

Časová odezva polohování je definována jako konstanta točivého momentu a hodnota proudu (setrvačnost a mechanická rezonanční frekvence).^[8]

Přesnost polohování pohonu je definován ložiskovým zavěšením, citlivostí na výrobní tolerance a způsob integrace detekčního systému do konstrukce. Maximální opakovatelná frekvence je dána maximálním výkonem a schopností zbavování se tepla.^[8]



Obrázek 14: Typy galvanometrických skenerů.
a) Pohybující se železo jako pohon b) Pohybující se cívka jako pohon
c) Pohyblivý magnet.
Převzato a upraveno z [8].

Ve skenerech s uzavřenou optickou smyčkou je přesnost polohování závislá na poloze detektoru, který měří a následně posílá informace o poloze pohonu do servo systému. Poloha detektoru vůči pohonu může být v několika optických a elektronických konstrukčních konfiguracích:

- *Kapacitní detekce polohy* – princip změny kapacity (indikátor změny polohy) způsobená rotací pohonu, detekce a elektrického měření změny kapacity.

- *Metoda radiální kapacitance* – používaný v galvanometrech s pohybujícím se železem. Změna kapacitance dochází mezi radiálními deskami integrovanými do rotoru pohonu a železného pouzdra pohonu.
- *Kapacitní metoda pohybujícího se dielektrického motýlu* – tato metoda využívá nízké setrvačnosti dielektrického motýlu, který je namontovaný axiálně k pohonu rotoru a umístěný mezi čtyřmi křížově spojenými deskami plošných spojů detektorů polohy „variabilních kondenzátorů“.
- *Detekce optické pozice* – princip založený na laserovém zdroji, blokujícím prvku, který je připevněný k rotoru pohonu a detekci přenášeného světla. Množství a lokace měřeného světla indikuje pozici. Výstup optického detektoru polohy je rozdíl proudů, který je úměrný poloze pohonu.
- *Pokročilý optický detektor polohy* – využívá optickou konfiguraci s jedním světelným zdrojem LED, blokujícím motýlem a křížově spojeného pole fotocel.^[8]

Přesnost a rychlost je závislá na použitých zrcadlech. Faktory ovlivňující rychlost a přesnost jsou tloušťka, profil a materiál, ze kterého jsou vyrobená (Br, silikon nebo fused silica). Zrcadla musí držet průměr svazku v požadovaném úhlovém rozsahu.^[8]

Galvanometrické skenery vytvářejí nejjednodušší typ XY skeneru. Zrcadla, která tvoří skener v osách XY musí být od sebe rozdělena, což znamená, že optický systém musí pracovat se dvěma oddělenými vstupními pupilami v určité vzdálenosti.^[8]

Galvanometrická skenery se velice využívá v laserové technice. Výhody galvanometrického skenovacího systému jsou:

- Skenovací zrcadlo může rotovat okolo osy v rovině zrcadla. Vstupní pupila může být umístěna v rovině skenovacího zrcadla a nepohybuje se s rotací zrcadla.
- Jsou vhodné pro skenovací systémy v osách X a Y.
- Precizní polohování.
- Velký rozsah frekvencí a rychlostí.^[6,7,8]

Galvanometrické skenery s uzavřenou smyčkou mají maximální frekvenci 1,5 kHz. Mezi výhody patří vysoká přesnost/rozdílení, avšak nevýhodou je frekvence a maximální rychlost. Rezonanční, rotující polygon a akusto-optické skenery mají největší výhody ve vysoké frekvenci. Rotující polygon a akusto-optický skener mají nevýhody ve vysoké ceně a akusto-optický skener má ještě navíc nevýhodu v limitovaných úhlech a rozlišení.^[8]

Galvanometrické skenery poskytují menší rychlosti a skenovací frekvence na rozdíl od piezo posuvu a rezonančních skenerů. Galvo skenery mohou frekvence měnit, což je určitě výhoda na rozdíl od rezonančních skenerů, které mají fixní frekvenci.^[6,7,8]

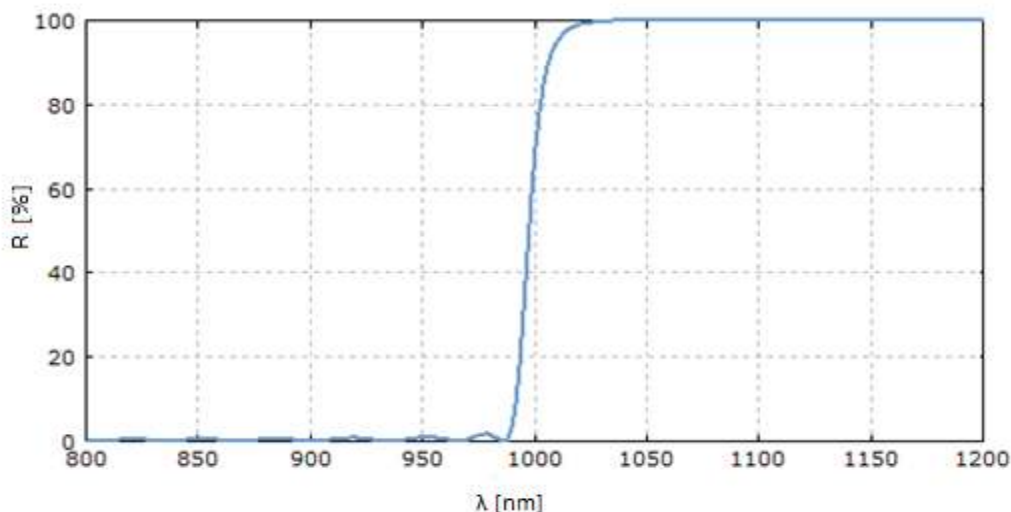
2.2 Vedení a fokusace laseru

2.2.1 Dichroická zrcadla

Důležitým prvkem optické části bude dichroické zrcadlo, které bude oddělovat laserové záření na vlnové délce 1064 nm od vytvořeného plazmatu.

Definice dichroického zrcadla: „Zrcadla s významně rozdílnými odrazovými nebo transmisními vlastnostmi pro dvě různé vlnové délky.“ Dichroická zrcadla jsou většinou dielektrická zrcadla¹ nebo také krystalická zrcadla². Dichroická zrcadla rozdělují svazek světla na dvě části. Tato zrcadla rozdělují svazek světla spektrálně, což znamená, že propouští určité vlnové délky a ostatní odráží. Dichroická zrcadla dělíme na „Short-pass“ a „Long-pass“ zrcadla v závislosti na vlnových délkách, které chceme propustit nebo odrážet. „Short-pass“ mají vysokou transmissi na krátkých vlnových délkách a vysokou odrazivost pro dlouhé vlnové délky. Mezi dichroická zrcadla patří i tzv. „hot“ a „cold“ zrcadla. „Hot“ zrcadlo propouští vlnové délky VIS oblasti a odráží blízkou IR oblast. U „cold“ zrcadla je to naopak. Odražené spektrum nezávisí pouze jen na použitém dielektrickém zrcadlu, ale také na úhlu dopadu záření na zrcadlo. Tato zrcadla musí být transparentní minimálně pro jednu vlnovou délku. U těchto typů zrcadel by měla být zvážena kvalita substrátového materiálu a následné odrazy od zadní stěny, které by mohly být sníženy antireflexní vrstvou.^[16]

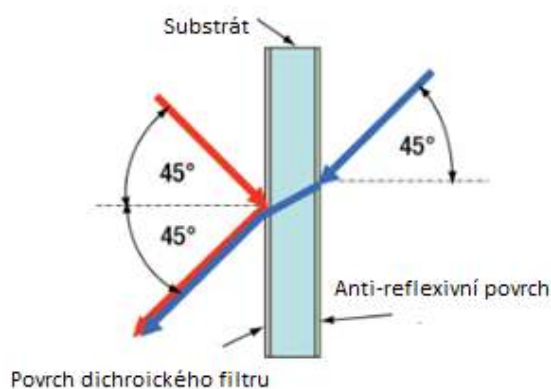
Tato zrcadla mohou být použita v různých případech, např. ve fluorescenční mikroskopii k oddělení fluorescenčního světla od čerpacího světla nebo k rozdělení či kombinování dvou svazků s různou vlnovou délkou, k filtrování spektrálních komponent, pro kontrolu zahřívání v projektorech a jiných osvětlovacích zařízeních, atd.^[16,17]



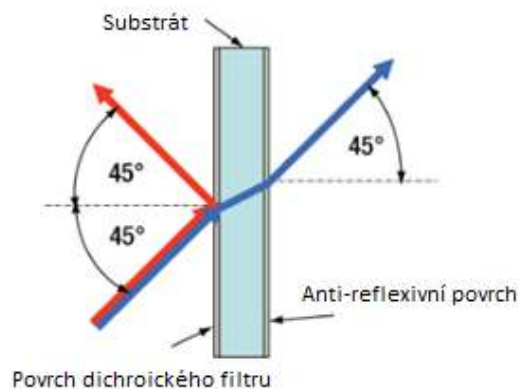
Obrázek 15: Reflexní spektrum dichroického zrcadla pro vysokou transmissi (nízkou odrazivost) okolo 800-950 nm a vysokou odrazivost na 1064 nm. Převzato a upraveno z [16].

¹ Definice dielektrického zrcadla: „Zrcadla skládající se z mnohonásobných tenkých vrstev různě opticky transparentních materiálů“. ^[16]

² Definice krystalického zrcadla: „Mnohovrstvené zrcadlo, kde se odrazové části skládají z monokrystalického materiálu“. ^[16]



Obrázek 16: Schéma pro kombinaci dvou vlnových délek. Převezato a upraveno z [17].

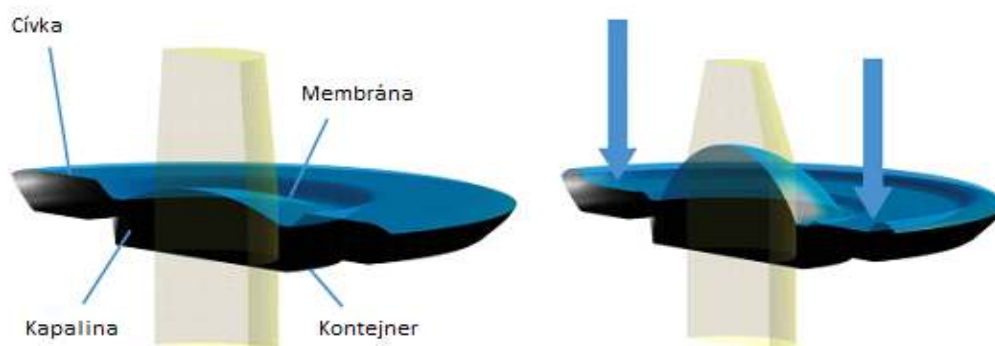


Obrázek 17: Schéma pro rozdělení dvou vlnových délek. Převezato a upraveno z [17].

2.2.2 Skenovací a F-theta čočky

2.2.2.1 Laditelná čočka

Laditelné čočky vyrábí například firma Optotune. Jejich laditelné čočky jsou založené na principu měnění tvaru elastické polymerové membrány. Laditelná čočka se skládá z kontejneru, který je naplněn optickou kapalinou a uzavřen elastickou polymerovou membránou. Na kontejner je vyvíjen tlak elektromagnetickým pohonem a působením tohoto tlaku dochází k vychylování čočky. Tímto vychylováním dochází ke změně ohniskové délky, která je kontrolována proudem procházejícím pohonem (vztah mezi proudem a optickým výkonem je lineární). Důležitým parametrem rozsahu laditelnosti je tloušťka membrány. Čím tenčí je membrána, tím je možné dosáhnout většího rozsahu ohniskové délky. Optická kapalina uzavřená mezi kontejnerem a membránou má zpravidla index lomu $n = 1,3$ s velmi malou disperzí. Čočka má malý čas odezvy i přes setrvačnost kapaliny, proti které musí pohon pracovat. Transmise optické kapaliny a materiálu membrány je vysoce propustná ve vlnových délkách od 400 do 2500 nm. Laditelné čočky jsou chráněny krycími sklíčky, na které jsou nanášeny vrstvy propouštějící nebo odrážející vlnové délky v UV nebo VIS oblasti.^[23]



Obrázek 18: Znáznornění principu laditelných čoček. Převezato a upraveno z [15].

Laditelné čočky se mohou využívat v mikroskopii, oftalmologii nebo laserovém zpracování materiálu – příkladem může být laserové značkování, čištění, mikro-svařování nebo mikro-obrábění. Výhody laditelné čočky pro toto odvětví jsou ve velkém skenovacím poli, vysoké spolehlivosti, vysoké rychlosti, která dovoluje právě 3D značkování nebo ve velkém rozsahu v ose z. Může se použít v kombinaci s F-theta čočkami. Určité uplatnění laditelných čoček je i v mikroskopii (konfokální mikroskopii nebo dvou fotonové mikroskopii) nebo při analýze krve a DNA. Výhodou v mikroskopii je vysoká laditelnost v ose z. V oftalmologii se využívají v optické koherentní tomografii OCT.^[23]

2.2.2.2 F-theta čočka

F-theta čočky jsou ideální pro gravírování, přenos obrazu, pro zpracování materiálu (vrtání, řezání, tavení) nebo také pro medicínské a biotechnologické aplikace (konfokální mikroskopie). V oblasti skenování nebo gravírování se využívá rovinného zobrazovacího pole k dosažení co nejlepších výsledků.^[20,34]

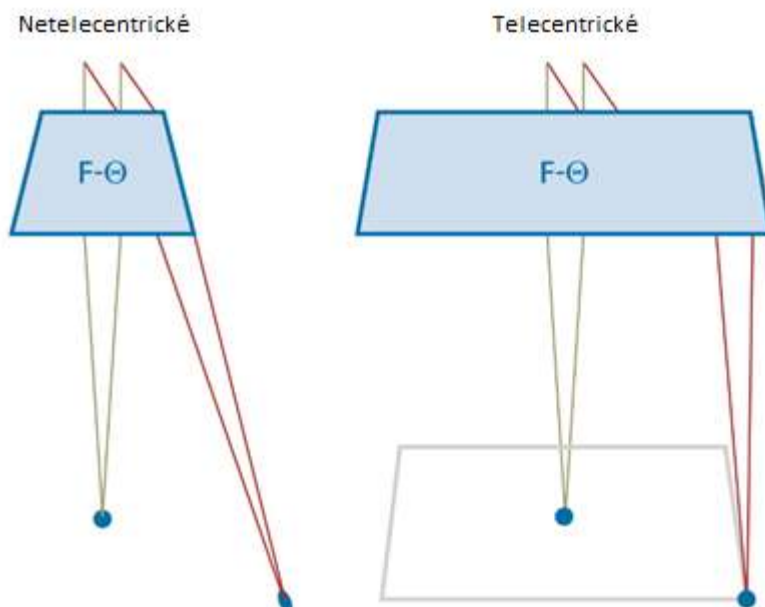
Při použití obyčejné sférické čočky bude skenovací plocha vypadat jako zakřivená plocha. Skenování po kulové ploše řeší právě F-theta čočka, která bude každý bod skenovacího pole fokusovat do jedné roviny. U F-theta čočky je výška obrazu (fokusovaný bod kdekoliv ve skenovacím poli) lineárně závislá na výsledku součinu ohniskové vzdálenosti f a na vychylovacím úhlu θ , což se matematicky vyjádří:^[19,20,34]

$$h = f * \theta, \quad (4)$$

kde h je výška obrazu (pracovní plocha). Proto dostaly tyto čočky jméno F-theta. Pokud bychom chtěli větší pracovní plochy, dosáhneme toho zvětšením ohniskové délky čočky.^[19]

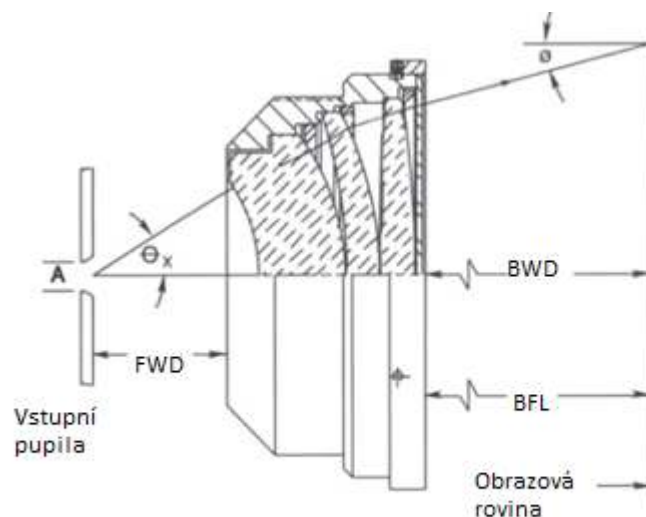
F-theta čočky jsou vyráběny se soudkovitým zkreslením, přesto mají spoustu výhod spojených s jejich kompaktním designem. Například redukuje počet optických elementů k dosažení rovinného zobrazovacího pole, poskytují užší velikost bodu – vyšší rozlišení pro skenování nebo vyšší intenzitu. Velikost bodu je skoro stejná po celé ploše skenovacího pole. Pozice bodu v obrazové rovině je úměrná skenovacímu úhlu.^[20,34]

F-theta čočky se vyrábí buď telecentrického nebo netelecentrického typu. Jakmile začne laserový svazek vstupovat pod úhlem do F-theta čočky, bude fokusovaný bod více protažený. Telecentrická F - theta čočka bude laserový svazek vstupující pod úhlem fokusovat téměř kolmo na povrch vzorku. Vznikne tedy minimální telecentrická chyba. Proto se za cenu complexity, velikosti a ceny F-theta čočka navrhla tak, aby svazek dopadal na povrch vzorku ve všech místech stejně (po celém skenovacím poli byl homogenní fokusovaný bod).^[19,21,34]



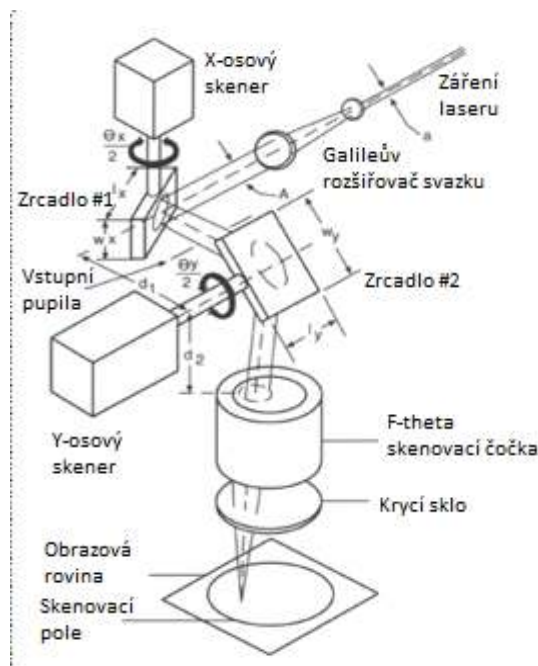
Obrázek 19: Rozdíl mezi netelecentrickými a telecentrickými F-theta čočkami. Převzato a upraveno z [19].

F-theta čočky jsou charakterizovány několika parametry. Mezi důležité patří vlnová délka, pro kterou bude čočka využívána. Dalším parametrem je velikost skenovacího pole. S velikostí skenovacího pole se mění ohnisková délka nebo working distance. Dalšími parametry určující F-theta čočku je tzv. Front/Back Working distance (FWD/BWD), což je vzdálenost od vstupní pupily k upevnění čočky/vzdálenost od povrchu k upevnění čočky, nebo rozptylový úhel θ , který je popsán jako úhel mezi vstupním laserovým svazkem a osou čočkového systému. U rozptylového úhlu si musíme uvědomit, že úhel pootočení mechaniky je poloviční ($\theta/2$). [20,21,34]



Obrázek 20: Parametry F-theta čočky. Převzato a upraveno z [21].

Již zmíněné skenovací systémy využívající F-theta čočky jsou optimalizovány pro precizní kontrolu velikosti a pozici laserového bodu. Skenovací systémy se v kombinaci s F-theta čočkami mohou skládat z jednoho nebo dvou zrcadel. Použití jednoho zrcadla slouží pouze k vychylování svazku v jedné ose. Proto se zpravidla využívá skenovacích systémů se dvěma zrcadly, kde jedno zrcadlo vychyluje paprsek v jednom směru a druhé v kolmém směru. Vstupní pupila f-theta čočky je místo, kam je vhodné umístit geometrický střed mezi dvěma vychylovacími zrcadly. Při použití jednoho zrcadla se zrcadlo umístí do pozice vstupní pupily a v případě dvou zrcadel se vstupní pupila umístí mezi ně. Tato dvě zrcadla by se měla nacházet co nejbližší u sebe, aby se maximalizovala účinnost F-theta čočky. Zároveň by měla být dostatečně daleko od sebe, aby nedocházelo ke kolizi zrcadel. Změnou úhlů zrcadel se laserový svazek pohybuje po skenovací poli.^[19,20,34]



Obrázek 21: F-theta čočka součástí skenovacího systému. Převzato a upraveno z [21].

2.3 Sběr záření plazmatu

Ke sběru plazmového světla můžeme použít čočkový nebo zrcadlový systém, který nasměruje plazmové světlo do detekčního systému (spektrograf s detektorem).^[1]

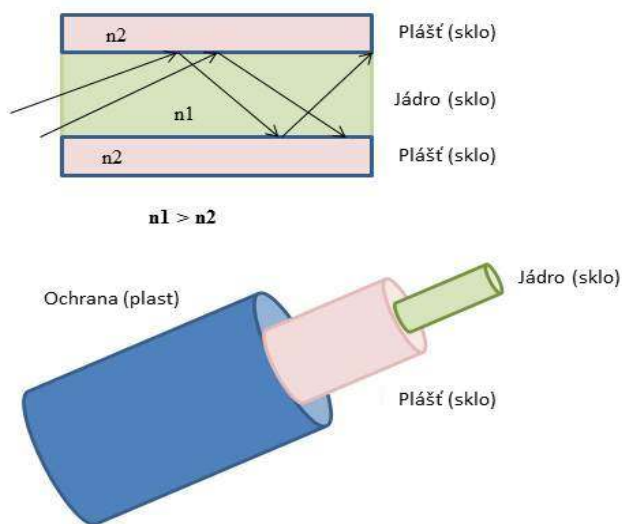
Čočky sbírají plazmové záření do spektrografu nebo optického vlákna, které následně vede do spektrografu. Základní, avšak důležité parametry čoček jsou ohnisková délka, průměr a materiál. Pro LIBS měření se využívají čočky s ohniskovou délkou od 50 mm do 150 mm a s průměrem od 25 mm do 50 mm. Materiál (UVFS nebo CaF_2 – propouští vlnové délky v UV), ze kterého je čočka vyrobena, musí mít požadovanou transmissi vlnových délek v závislosti na požadovaném regionu měření (v našem případě od 250 nm do 900 nm).^[1]

Základní jednoduché sestavení sběrné soustavy je s jedinou čočkou. Na čočky i zrcadla jsou nanášeny speciální povrchy, které ovlivňují transmissi v určité oblasti vlnových délek. Nanášeny jsou i tzv. anti-reflexní povrchy, které minimalizují zpětnou reflexi. Čočkový systém vykazuje chromatickou vadu, závislost indexu lomu optického materiálu na vlnové délce, což znamená, že ohnisková

vzdálenost je závislá na vlnové délce. Sférická zrcadla mají výhodu oproti čočkám, že nevykazují barevnou vadu, všechny vlnové délky se fokusují do jednoho bodu. Mimoosový svazek však vykazuje astigmatismus a komu. ^[1]

Čočkový nebo zrcadlový systém fokusuje plazmové světlo do optického vlákna. Optická vlákna se velice využívají, protože hodně zjednodušují sbírání plazmového světla nebo se využívají v aplikacích tam, kde se detektor nedostane dostatečně blízko k cíli. U optického vlákna je stejně jako u čoček důležité, z jakého materiálu je vyrobeno, protože plazma emituje i UV oblasti. Vhodné optické vlákno se vybírá v závislosti na měření spektrálního regionu. Optické vlákno se skládá z jádra, které má vyšší index lomu než optický plášť a ochranného pláště. Optické vlákno přenáší pouze takové světlo, které do něj vstupuje ne s větším úhlem, než je maximálním vstupní úhel, aby docházelo k totálnímu odrazu, díky kterému se světlo pohybuje vláknem. Numerická apertura se spočítá jako součin indexu lomu jádra n a maximálního vstupního úhlu α , vzorec (5): ^[1]

$$NA = n * \sin \alpha \quad (5)$$



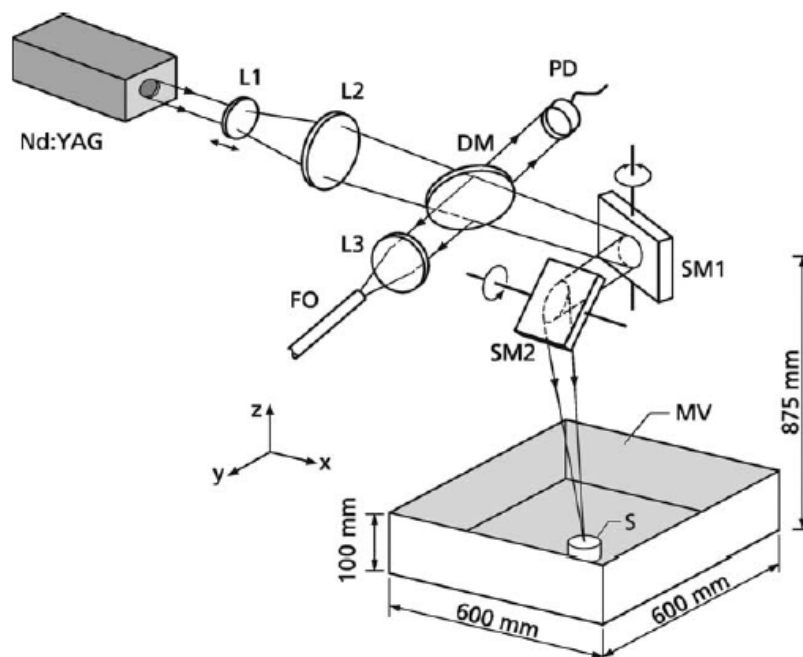
Obrázek 22: Stavba optického vlákna. Převzato z [33].

2.4 Možnosti realizace sestavy

Tato kapitola se zabývá různými sestavami skenovacího systému pro metodu LIBS a jejich výhodami a nevýhodami. Následující sestavy využívají například čočku na pohyblivém stolečku, laditelné čočky, F-theta čočky nebo čočky připojené k vibrujícím zařízením.

Jedna z možností skenovacího systému (obrázek 23) je využití čočky na pohyblivém stolečku a galvanometrických zrcadel. Použitý Q-spínaný Nd:YAG laser generuje záření na vlnové délce $\lambda = 1064$ nm a indukuje plazma na povrchu zkoumaného vzorku. Zbytek systému se skládá z rozšiřující čočky umístěné na pohyblivém stolečku. Následuje dvou čočkový systém, který fokusuje laserové záření na zkoumaný prvek. Za dvou čočkovým zaostřovacím systémem je dichroické zrcadlo oddělující plazmové světlo kolmo k dráze laserového paprsku v rozsahu vlnových délek $\lambda = 245 - 850$ nm. Plazmové světlo je odraženo do čočky, která toto světlo fokusuje do optického vlákna FO vedoucího

do spektrometru. Fokusované laserové záření je vychylováno po povrchu vzorku pomocí galvanometrických zrcadel tvořících skener.^[9]



- Obrázek 23: Skenovací systém využívající čočku umístěnou na pohyblivém stolečku L1 – rozšiřující čočka; L2 – dvou čočkový zaostřovací soustava; DM – dichroické zrcadlo; SM1,2 – galvanometrická zrcátka; L3 – zaostřovací čočka do optického vlákna; FO – optické vlákno. Převzato z [9].

Výhodou první sestavy v dané konfiguraci je chybějící čočka před vzorkem, která by mohla omezovat spektrální šířku. Nevýhodou této sestavy je mechanicky laditelná čočka. Mechanický posuv by mohl předávat vibrace upevněné čočce, v důsledku čehož bychom mohli měřit v jiném místě, než bylo požadováno.

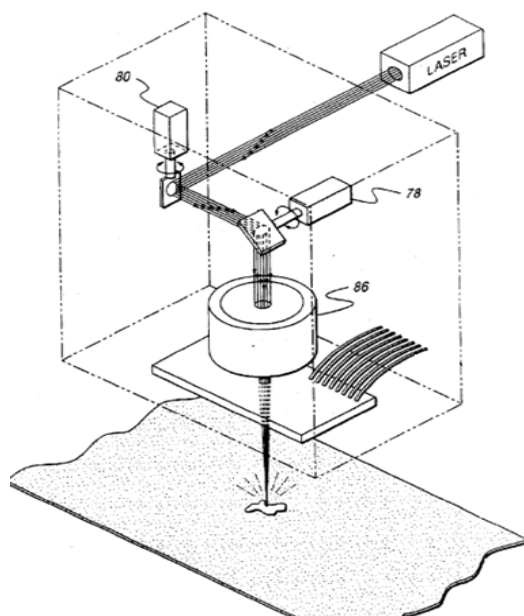
Další možností složení skenovací soustavy je využití laditelné čočky (obrázek 24). Q-spínaný Nd:YAG laser je zdrojem laserového záření o vlnové délce $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Fokusovaný bod je elektricky kontrolován laditelnou čočkou, která se využívá pro polohování fokusovaného bodu v ose Z. Skenovací plochy (nahoru, dolů, doleva a doprava) je dosaženo pomocí galvanometrických zrcadel s povrchem Au-Cr, pohybují se v osách X a Y. K oddělení plazmové emise je využito „cold“ zrcadlo, které funguje podobně jako „half“ zrcadlo a je nastaveno pod úhlem 45° . Zrcadlo propouští infračervené laserové záření a odráží záření ve vlnových délkách $\lambda = 250 - 350 \text{ nm}$ a $\lambda = 450 - 680 \text{ nm}$ a proto nějaké množství plazmového záření zrcadlem projde. Zrcadlo je umístěno mezi laditelnou čočkou a galvanometrickými zrcadly. Kondenzační čočka, která je umístěna před vzorkem, způsobuje zkreslení.^[10]



Obrázek 24: Systém využívající kombinaci galvanometrických zrcátek a laditelné čočky. Převzato a upraveno z [10].

Druhá sestava obsahuje laditelnou čočku (čočka mění tvar membrány). Tato čočka je navrhována pouze pro jednu vlnovou délku a proto bychom nemohli použít laditelný laser, který by se mohl uplatnit pro určitý druh vzorku, pro získání lepších výsledků.

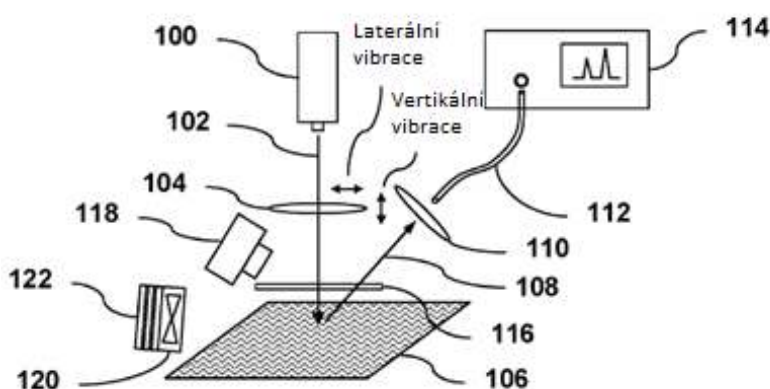
Kombinace galvanometrických zrcadel a F-theta čočky je další možnou sestavou skenovacího systému (obrázek 25). Laserový paprsek směřuje na galvanometrická zrcátka, která tvoří skener a následně na F-theta čočku skládající se z kombinace konvexních a konkávních čoček ve válcovém pouzdře. Průchodem laserového svazku obyčejnou čočkou opisuje laserový svazek stejnoměrně tvar oblouku, což znamená nerovnoměrnost v rovině. Důvodem použití F-theta čoček je jejich charakteristické zkreslení, proto je skenování lineární s úhlovým posunem galvanometrických zrcátek. Telecentrická F-theta čočka zajišťuje osu laserového svazku kolmou na rovinu snímání vzorku. Tato sestava s F-theta čočkou má výhodu v rovnoměrnějších charakteristikách plasmu a jednodušší konstrukční geometrii. ^[13,14]



Obrázek 25: Sestava skenovacího systému využívající kombinaci galvanometrických zrcátek a F-theta čočky. 78,80 – Galvanometrická zrcátka; 86 – F-theta čočka. Převzato a upraveno z [13].

Tato sestavou je kombinace F-theta čočky a galvanometrických zrcadel. Výhodou je, že tento typ čočky nám jediný zaručuje rovinnou obrazovou rovinu. Tato čočka je však dražší. Další nevýhodou je volba pozice detekčního systému. Pokud bude detekční systém jako u první varianty, pak musíme mít čočku, která má velký rozsah vlnových délek. Pokud bude použita pro metodu LIBS, musí být rozsah vlnových délek 250 nm až 1100 nm. A tento typ čoček není snadné sehnat. Pokud bude sběrná optika umístěna u vzorku, pak nám stačí čočka pro úzký rozsah vlnových délek.

Zajímavým skenovacím systémem je použití čočky připevněné na vibračním zařízení (obrázek 26). K této sestavě je potřeba pulsní laser s vysokou opakovací frekvencí (v kHz). Za laserem následuje zaostřovací optický prvek na vibračním zařízení, např. vibrační motor. Laserový svazek je zaostřen optickým prvkem (čočkou) na povrch vzorku rozvibrováním čočky vibračním zařízením. Toto vibrační zařízení - vibrační motor vibruje ve směru vertikálním i laterálním vzhledem ke vzorku. Ve vertikálním směru vibrování se bude vzorek zkoumat do hloubky. Laterálním vibrováním se skenuje oblast vzorku. Tímto způsobem jsou generovány mikro plasmatické emise v řádech tisíců. Za zaostřovacím optickým prvkem je optické sklo pro ochranu tohoto prvku před plazmou. Sběrná optika shromažďuje emitované plazmové záření do optického vlákna vedoucího do spektrometru. Emitované plazmové záření je ke sběrné optice směřováno větrákem. ^[15]



Obrázek 26: Sestava skenovacího systému využívající zaostřovacího prvku na vibračním zařízení. 100 – laser; 102 – laserový svazek; 104 - zaostřovací prvek; 106 – vzorek; 108 – emitované plazmové záření; 110 – zaostřovací prvek do optického vlákna; 112 – optické vlákno; 114 – spektrometr; 116 – optické okno; 118 – kamera; 120 – větrák; 122 – filtr. Převzato a upraveno z [15].

Poslední varianta je vibrování čočkou. Tato metoda bude pravděpodobně velice rychlá. Otázkou je, jak bychom se přesně dokázali vrátit do stejného místa, zda by se to dali nějak přesně nastavit (naprogramovat) a další možný problém nastává, jestli by se vibracemi při pravidelnějším používáním nepoškodila uchycená optika.

3. Experimentální část

Optická skenovací sestava pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu na Fakultě strojního inženýrství se bude skládat z laseru a dichroického zrcadla, které bude oddělovat při zpětném chodu záření plazmatu od záření z Nd:YAG. Další součástí sestavy bude F-theta čočka, která bude fokusovat laserové záření na povrch vzorku a skenovacího systému. Skenovací systém tvoří galvanometrický skener, který bude skenovat dané skenovací pole, jehož velikost je určena F-theta čočkou.

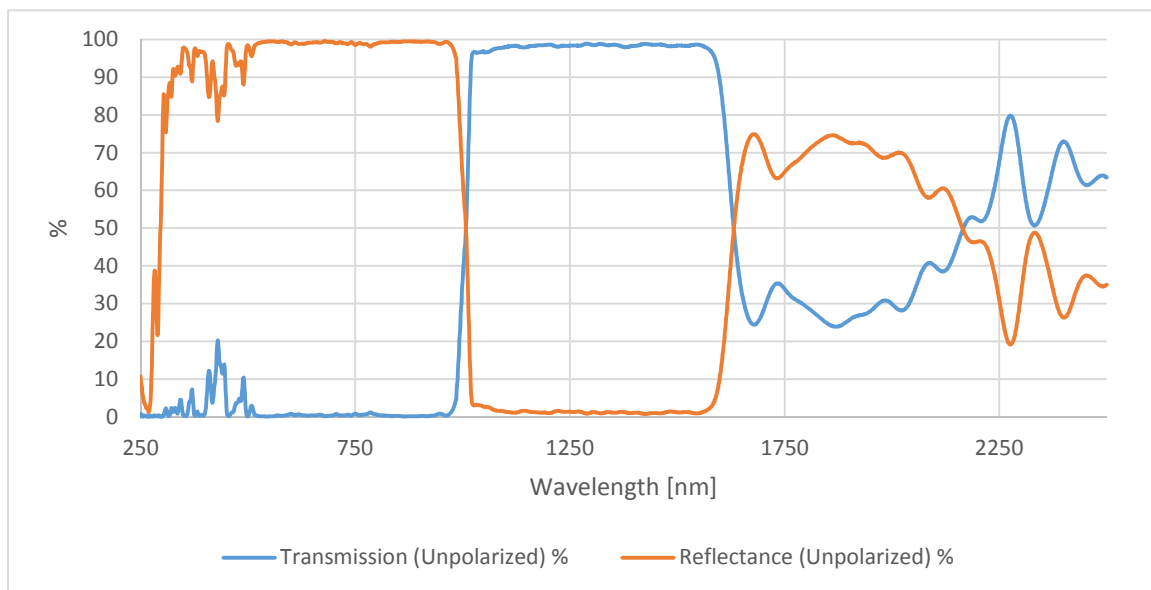
Nejdříve se zaměříme na výběr komponent, poté na optický a konstrukční návrh skenovacího systému. Na závěr jsou naměřená, zpracovaná data a možnosti, jak by se dala optimalizace systému provést.

3.1 Výběr komponent

3.1.1 Dichroické zrcadlo od firmy Thorlabs

„Long-pass“ dichroická zrcadla od firmy Thorlabs jsou vysoce odrazivá pro vlnové délky pod dělicí tzv. „cutoff“ vlnovou délkou a vysoce transmisní nad touto vlnovou délkou. Dichroická zrcadla od této firmy se skládají z tvrdého iontového povrchu, který je nanesený na substrát taveného oxidu křemičitého. Tímto je dosaženo nízkého koeficientu tepelné roztažnosti a výborné průhlednosti pro pracovní vlnové délky. Tvrdý iontový povrch má zvýšenou odolnost proti vlhkosti a také proti vysokým intenzitám optického záření. Díky těmto vlastnostem nacházejí dichroická zrcadla uplatnění v různých aplikacích, které využívají rozsahy vlnových délek od UV do blízké IR. Jsou navrhována pro dopadový úhel záření 45°. Protože tato zrcadla mají na jedné straně dichroický povrch a na druhé straně antireflexní povrch, mohou být použita v aplikacích pro kombinování nebo rozdělování vlnových délek.^[18]

Dichroické zrcadlo (s označením DMLP1000), použité v experimentální části, bylo zakoupeno prostřednictvím internetových stránek výrobce zrcadel Thorlabs. Všechna dichroická zrcadla jsou nabízena v různých velikostech. Pro naše účely by měla stačit velikost o průměru 1". Vybrané dichroické zrcadlo patří do skupiny „Long-pass“ zrcadel. Dělicí vlnovou délkou je $\lambda = 1000$ nm. Charakteristika transmise a odrazivosti je zobrazena na obrázku 27. Skupina odrážených vlnových délek je od 520 nm do 985 nm, skupina přenášných vlnových délek má rozmezí od 1020 nm až do 1550 nm.^[18] Pro naši aplikaci v metodě LIBS potřebujeme odrážet i vlnové délky pod 520 nm. Toho ovšem 100% nedosáhneme a musíme se proto spokojit s tím, že nějaké procento bude procházet zrcadlem a tím bude ztrácet záření na intenzitě.



Obrázek 27: Transmise a reflektance v závislosti na vlnové délce dichroického zrcadla DMLP1000. Převzato a upraveno z [18].

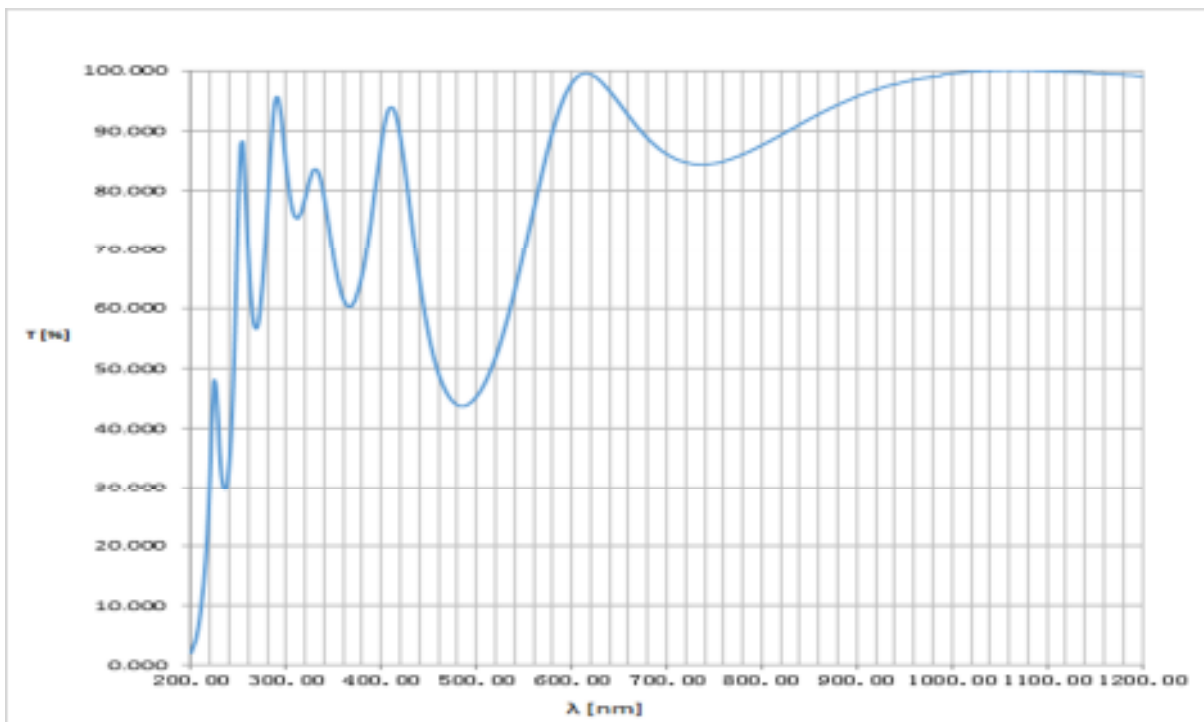
3.1.2 F-theta čočka od firmy Wavelength-tech

Čočky od firmy Wavelength-tech jsou vyráběny pro lasery s krátkými pulsy a vysokou energií.

Vybral jsem čočku od firmy Wavelength-tech. Důležitým parametrem při výběru F-theta čočky bylo transmisní spektrum, práh poškození, z jakého materiálu je soustava čoček vyrobena a cena. Chtěli bychom přenášet vlnové délky od 250 nm do 1100 nm, proto použijeme čočku vyrobenou z taveného křemene (fused silica) s označením SL-1064-112-160Q. Tavený křemen je technicky nejčistší sklo. Je to nekrystalický a amorfni materiál. Kvůli způsobu výroby je ideální pro aplikace v UV oblasti. F-theta čočka má obal z materiálu AL s černě eloxovaným povrchem. Čočka by měla být použitelná pro laser generující vlnovou délkou 1064 nm, protože zde je transmise skoro 100 %. Velice důležité parametry jsou v tabulce 2.^[22,24]

Tabulka 1: Parametry F-theta čočky. Převzato z [22].

Práh poškození	Ohnisková vzdálenost	Skenovací úhel	Průměr vstupního svazku	Vzdálenost zrcadla od hrany čočky	Vzdálenost zrcadel od sebe
9 J/cm ²	160 mm	±20°	10 mm	10,4 mm	12,5 mm
Skenovací pole			Working distance		
112 x 112 mm			191 mm		



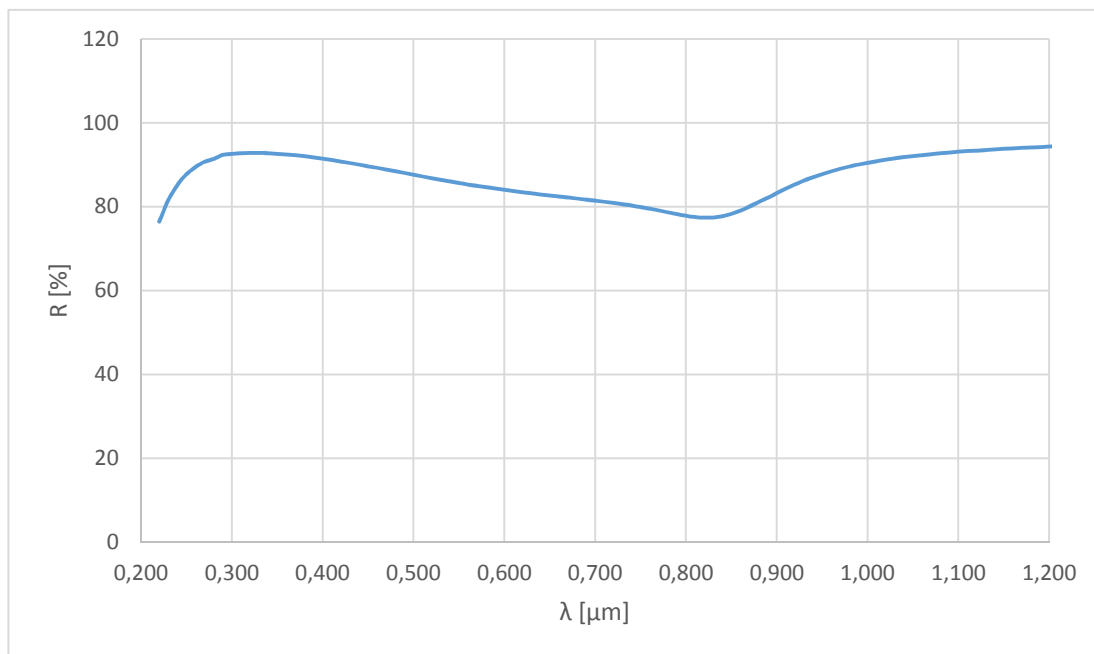
Obrázek 28: Transmisní spektrum F-theta čočky od firmy wavelength-tech.com. Převzato z [22].

3.1.3 Galvanometrické skenovací systémy

Galvanometrické systémy se dají zakoupit u firmy Thorlabs nebo Cambridge technology, atd.

Dvou osové galvanometrické skenovací systémy se dají zakoupit jako jeden celek nebo rozděleně. U rozdělených galvanometrických skenovacích systémů se musí navrhnout spojovací díl, což je pravděpodobně výhoda, protože spojovací díl můžeme navrhnout tak, aby zrcadla byla ve vhodné vzdálenosti od sebe, jak požaduje F-theta čočka.

Můžeme uvést například galvanometrický skenovací systém od firmy Thorlabs. Pro aplikaci spektroskopie laserem buzeného plazmatu bychom využili galvanometrické skenery se zrcadly s povrchem UV-Enhanced Aluminium, protože odráží 77,5 až 95 % vlnové délky od 200 nm do 1100 nm. Tento skenerů je s uzavřenou smyčkou. Práh poškození je $0,9 \text{ J/cm}^2$. Skenery od Thorlabsu využívá motor pohybujícího magnetu s rychlou odezvou ($400 \mu\text{s}$ pro $\pm 0,2^\circ$). Veliká přesnost přibližně $15 \mu\text{rad}$ pozice kapacitního zrcadla detektoru. Ovládají se analogově. Maximální skenovací úhel je $\pm 20^\circ$. Akceptovatelná velikost svazku je 10 mm.^[35]



Obrázek 29: Reflexní křivka zrcadel s povrchem z UV Enhanced Aluminium umístěné v galvanometrických skenerech. Převzato a upraveno z [35].

Testovací verze se z ekonomických důvodů nebude vybavena galvanometrickými skenery.

3.2 Konstrukční a optický návrh skenovacího systému pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu

Optický návrh byl navržen v programu Zemax (kapitola 3.2.1). Konstrukční návrh skenovacího systému byl proveden v programu Inventor (kapitola 3.2.2). Původně zamýšlené dichroické zrcadlo DMLP1000 jsme zaměnili za DMSP1000, které bylo v laboratoři na ÚFI. Dichroické zrcadlo DMSP1000 propouští vlnové délky 520 nm do 900 nm a odráží 1064 nm. Práh zničení by měl být okolo 10 J/cm².

3.2.1 Optický návrh v programu Zemax

Optický návrh skenovacího systému byl navržen v programu Zemax a je zobrazen na obrázcích 31 a 32. Optický návrh v programu Zemax obsahuje všechny použité optické prvky. Všechny optické prvky mají průměr 25,4 mm a jsou vyrobeny firmou Thorlabs kromě F-theta čočky, která je vyrobena firmou wavelength-tech.com. Optický návrh obsahuje dvě odrazná zrcadla se speciální povrchem pro vlnovou délku Nd:YAG laseru $\lambda = 1064$ nm, na která dopadá co nejvíce kolimovaný laserový svazek. Tato odrazná zrcadla navedou laserový paprsek do požadované pracovní výšky. Za odraznými zrcadly je umístěno dichroické zrcadlo DMSP 1000 (DMLP 1000 se pro požadované výsledky v UV oblasti se v budoucnu bude muset koupit), které bude oddělovat plasma od laserového záření. Dichroické zrcadlo je pootočené o 45°. V programu Zemax je tento optický prvek nastavený jako zrcadlo ve směru

laser → vzorek. Při zpětném chodu paprsků ze vzorku do optického vlákna, je dichroické zrcadlo nastaveno jako průchozí optický prvek vyrobený z fused silica. Není zde nastavený povrch nanesený na zrcadlo, neboť se jedná o neveřejné know-how firmy Thorlabs. Stočený laserový paprsek o 90° dichroickým zrcadlem vstupuje do skenovacího systému, který se skládá ze dvou odrazných zrcadel, která mění vychylovací úhel laserového svazku vstupujícího do skenovací čočky. Tato zrcadla jsou vyrobena z taveného křemene a jsou pokryta hliníkovým náparem, který odráží vlnové délky od 250 nm do 1100 nm a výše. Za odraznými zrcadly následuje F-theta čočka, která je složena z několika optických elementů a fokusuje laserový svazek na povrch vzorku.

Z důvodu sběru záření plazmatu musíme udělat optický návrh i v opačném směru. Charakteristické záření prochází f-theta čočkou, odraznými zrcadly skenovacího systému. Charakteristické záření prochází dichroickým zrcadlem a laserové záření (1064 nm) se odráží. Záření po průchodu dichroickým zrcadlem je fokusováno plan-konvexní čočkou o ohniskové délce 100 mm do optického vlákna.

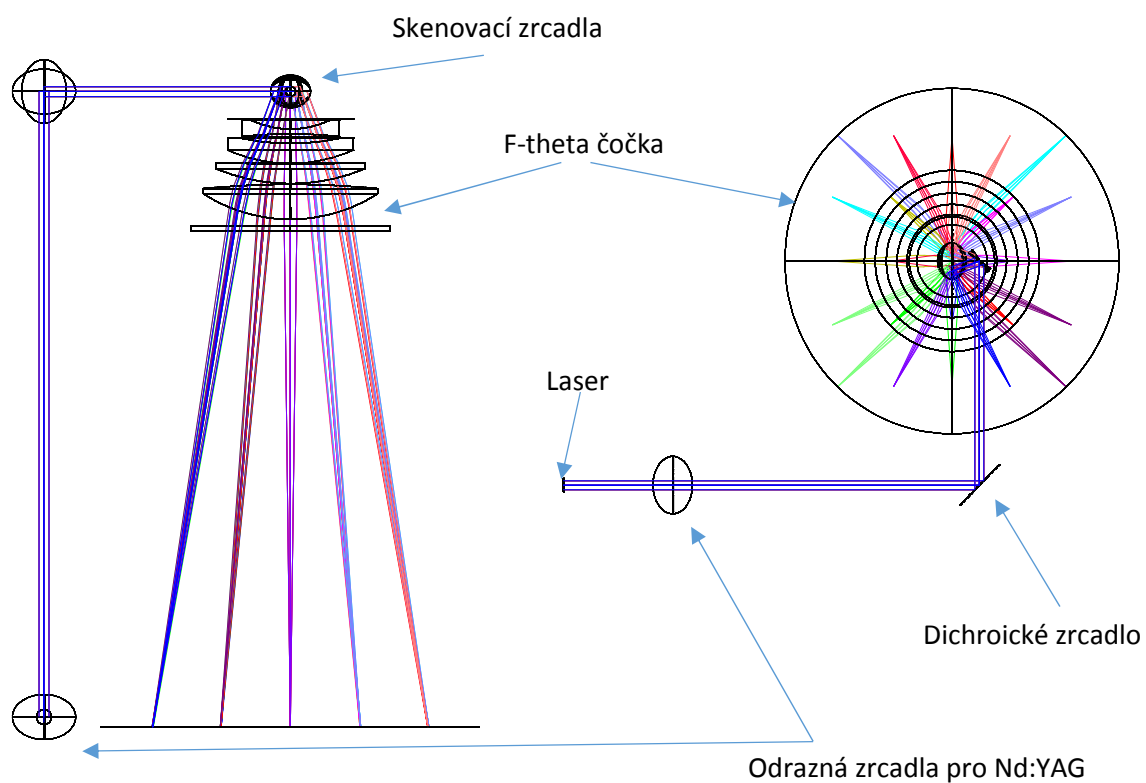
Poloha fokusovaného bodu při použití F-theta čočky závisí na součinu ohniska a vychylovacího úhlu (vzorec 4). Na obrázku 30 je znázorněné ideální skenovací pole podle vzorce 4. F-theta čočky se vyrábějí se zkreslením, což způsobí na okrajích rozdílné zvětšení.



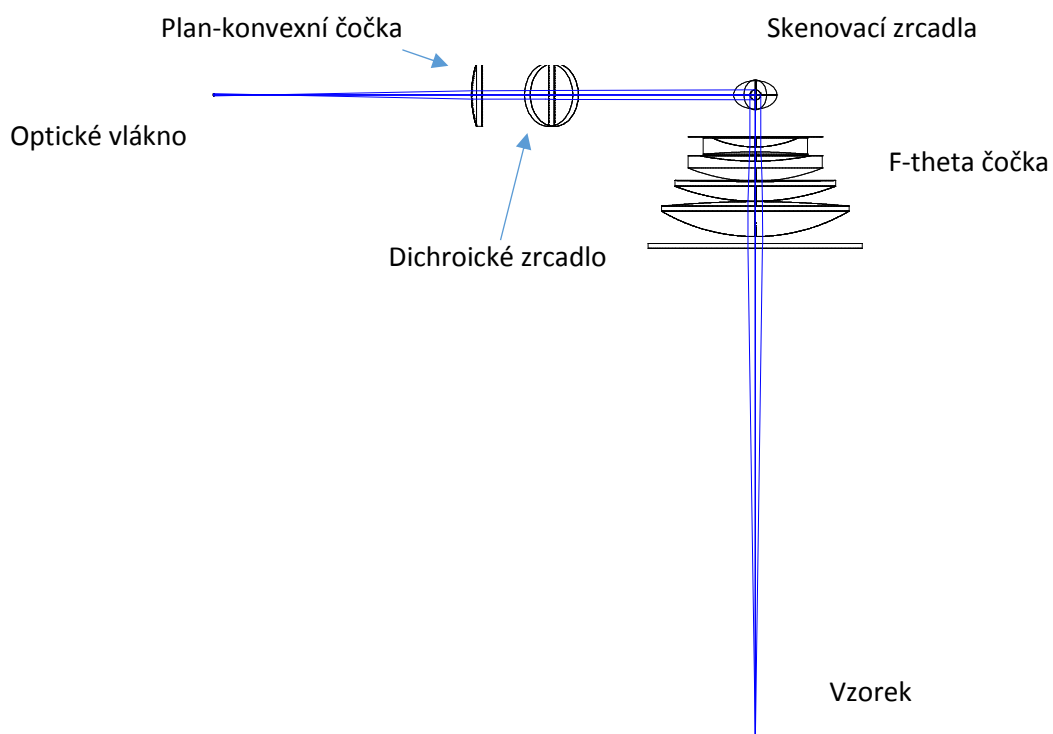
Obrázek 30: Ideální skenovací pole spočítané pomocí vzorce (4).

Na obrázcích 31 a 32 je optická sestava vytvořená v programu Zemax. Obrázek 31 zobrazuje optickou sestavu ve směru laser – vzorek → vytvoření plazmatu na vzorku. Obrázek 32 zobrazuje chod plazmatu od vzorku do optického vlákna. Sestava pro galvanometrické skenery nebo s gimbal držáky jsou stejné až na jeden detail a to je vzdálenost skenovacích zrcadel. Galvo skener má zrcadla v ideální vzdálenosti, jak je požadováno pro optimalizaci f-theta čočky a gimbal držák mají zrcadla ve větší vzdálenosti z důvodu velikosti zrcadel a konstrukci sestavy.

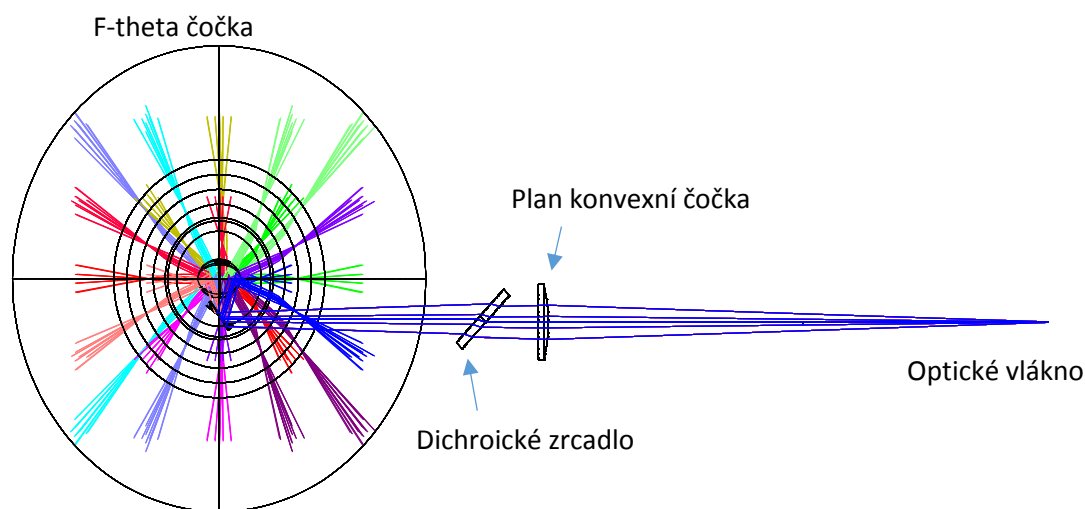
Na obrázku 33 je chod paprsků z optického vlákna na povrch vzorku. Využívají se zde vlnové délky od 400 nm až do 700 nm. Tímto chodem paprsků bychom chtěli simulovat sbírání plazmatu z povrchu vzorku. V kapitole porovnávání optických návrhů jsou porovnány polohy dopadajícího laseru s polohami dopadajícího bílého světla.



Obrázek 31: Sestavení optické části vytvořené v programu Zemax. Laserový svazek dopadá na vzorek. Vlevo je pohled z boku a vpravo je pohled z vrchu.



Obrázek 32: Sestavení optické části vytvořené v programu Zemax. Plazma pohybuje se od vzorku do optického vlákna, pohled z boku.



Obrázek 33: Chod paprsků z optického vlákna na vzorek.

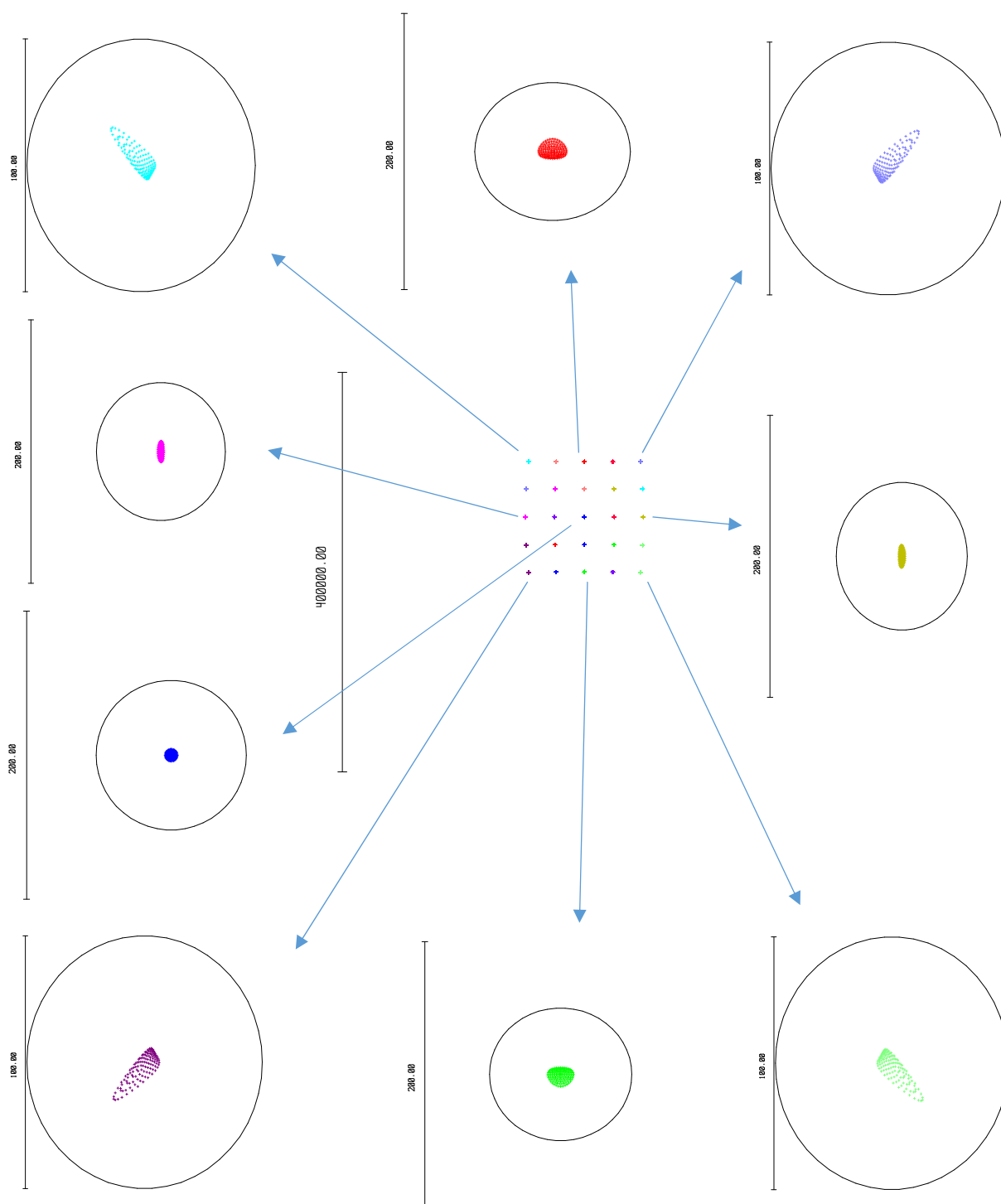
3.2.1.1 Optický systém s galvanometrickým skenerem

V této kombinaci jsou zrcadla skeneru od sebe ve vzdálenosti 12,5 mm. Zrcadlo je od čočky 10,5 mm. K dosažení vzdálenosti mezi zrcadly 12,5 mm, musí být zrcadla skeneru veliká 8 mm (před čočkou) a 6 mm. Průměr laserového svazku je v tomto případě 4 mm.

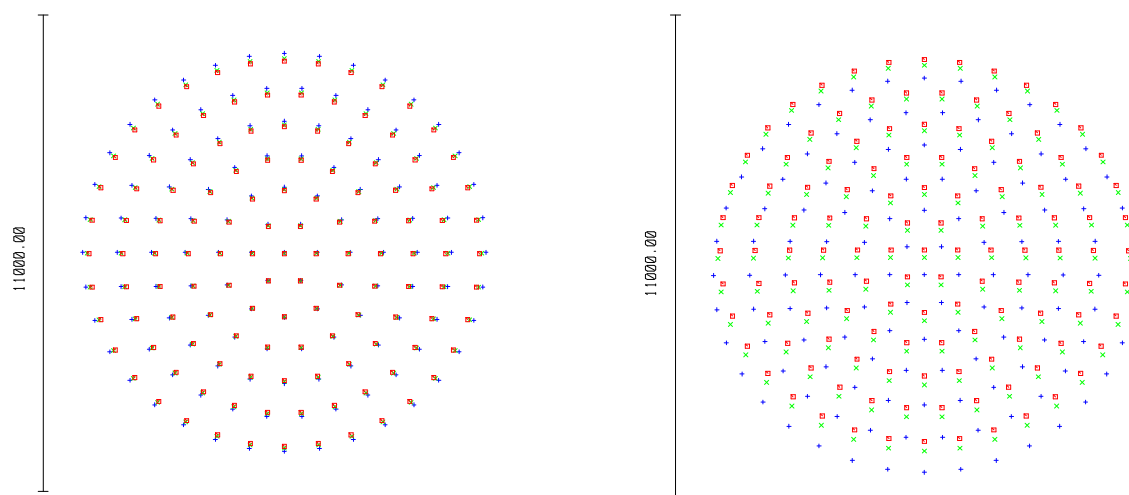
Nejdříve se zaměříme na směr od laseru na povrch vzorku. Na obrázku 34 je znázorněné skenovací pole, které vykazuje zkreslení vytvářené f-theta čočkou. Velikosti stop laseru na povrchu vzorku jsou uvedeny v kapitole 3.2.1.3. Na obrázku 34 jsou též zobrazeny tvary stop dopadajícího laseru.

Zkoumali jsme, jak se pozičně liší sběr plazmatu s místem vytvoření plazmatu. Na obrázku 35 je ukázka velikosti stop dopadajícího bílého světla. Hodnoty poloh stop bílého světla jsou porovnány s polohami stop dopadajícího laserového záření v kapitole 3.2.1.3.

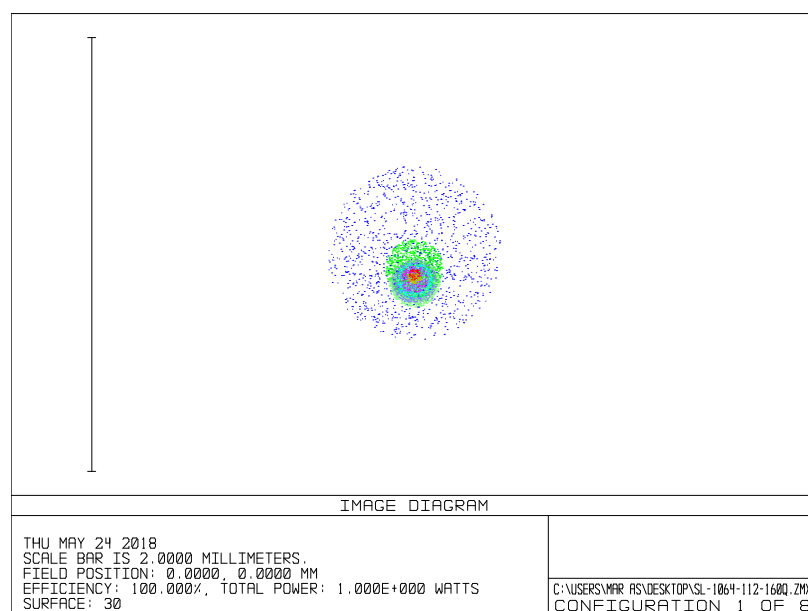
Na obrázku 36 je dopad záření vlnových délek od 250 nm do 850 nm na optické vlákno pouze pro středový paprsek. Pro další paprsky z jiných poloh nebyl návrh uskutečněn z důvodu částečné neznalosti nastavování parametrů tak, aby program Zemax provedl, co požadují.



Obrázek 34: Skenovací pole o velikosti 112 x 112 mm po průchodu skenovací čočkou s galvanometrickým skenerem. Zobrazení tvaru středového bodu, rohových bodů skenovacího pole a krajních bodů os x a y.



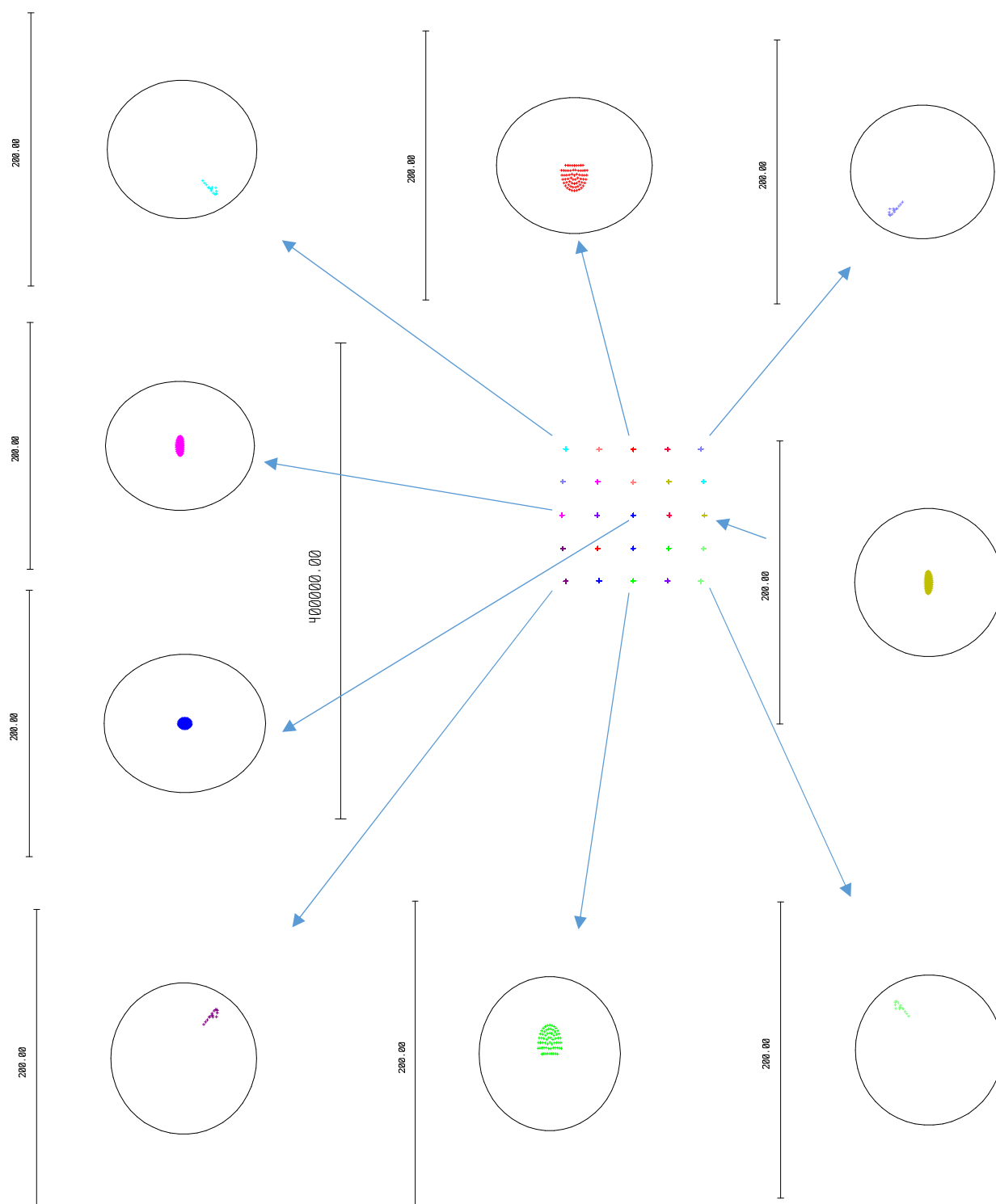
Obrázek 35: Ukázka tvaru a velikosti stopy dopadajícího bílého světla z pozice sběrného optického vlákna. Vlevo středový bod a vpravo krajní bod osy y.



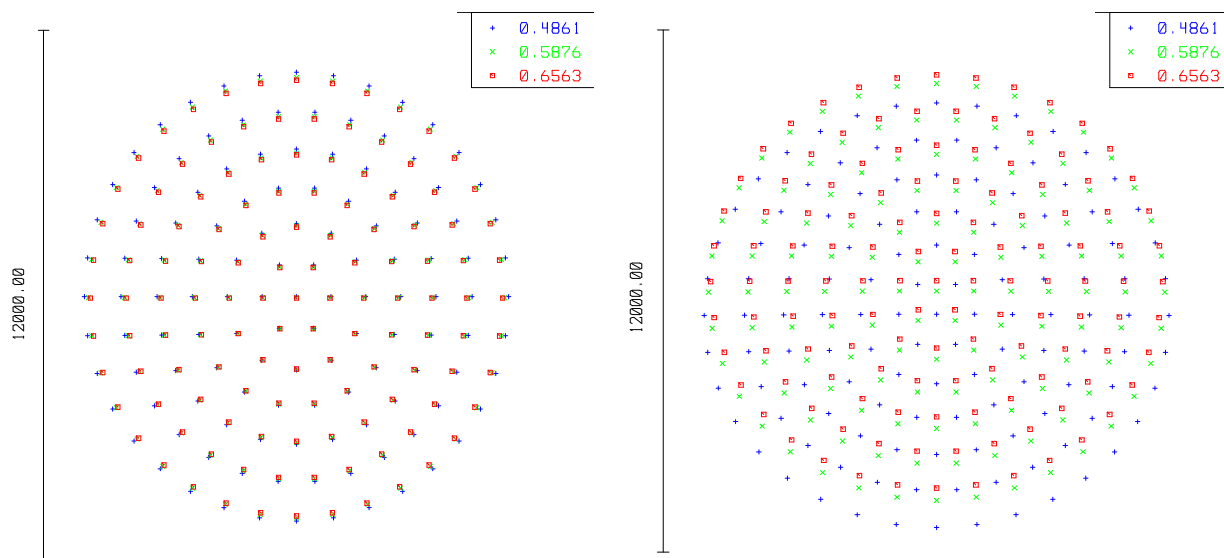
Obrázek 36: Dopadající plazma na optické vlákno ze středního bodu skenovacího pole.

3.2.1.2 Optický systém s gimbal držáky

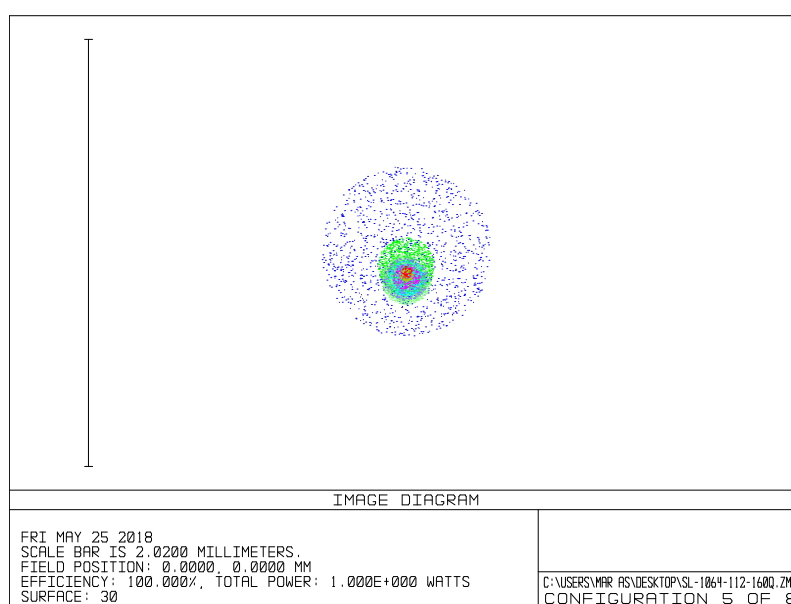
V této podkapitole je navržený optický systém se skenovacím systémem v podobě gimbal držáků. Zrcadla uchycená v gimbal držácích jsou od sebe vzdálena 26,6 mm. Zrcadlo od hrany čočky je ve vzdálenosti 17 mm. Tento systém vykazuje stejné zkreslení skenovacího pole jako u systému s galvanometrickými zrcadly.



Obrázek 37: Skenovací pole o velikosti 112 x 112 mm po průchodu skenovací čočkou s gimbal držáky. Zobrazení tvaru středového bodu, rohových bodů skenovacího pole a krajních bodů os x a y.



Obrázek 28: Ukázka tvaru a velikosti stopy dopadajícího bílého světla z pozice sběrného optického vlákna. Vlevo středový bod a vpravo krajní bod osy y.



Obrázek 39: Dopadající plazma na optické vlákno ze středního bodu skenovacího pole.

3.2.1.3 Porovnání optických systémů

V tabulce 2 a 3 je porovnání poloh a velikostí fokusovaného bodu ve směru laser – vzorek a optické vlákno – vzorek pro skenovací systém z galvanometrických skenerů nebo gimbal držáků. Skenovací pole má velikost 112 x 112 mm. Polohy bodů jsou v rozích skenovacího pole, dále střední bod a body v krajních polohách na ose x a y. Z tabulek je jasné, že zde dochází k barevné vadě. Složky bílého světla se fokusují do jiného místa, než se vytváří plazma.

Z následujících tabulek je názorné, že polohy bodů s různými skenovacími systémy jsou v podstatě stejné. Liší se ve velikosti a tvaru jednotlivých fokusovaných bodů. Na okraji skenovacího pole se projevuje zkreslení vzniklé skenovací čočkou, proto polohy bodů nejsou v polohách $x = 55,6$ mm a $y = 55,6$ mm. Aby fokusovaný svazek dopadal přesně na hranici velikosti skenovacího pole, musíme zvětšit vstupní vychylovací úhel θ , avšak zde dochází k problému. Maximální vstupní vychylovací úhel F-theta čočky je $\theta = \pm 20^\circ$, v tom případě je maximální mechanický úhel skenerů 10° . Při maximálním mechanickém úhlu se přiblížíme k hodnotě 55,6 mm, ale v nějakých případech je potřeba více zvětšit vstupní vychylovací/mechanický úhel.

Tabulka 2: Porovnání polohy a velikosti fokusovaného bodu pro skenovací systém z galvanometrickým skenerem ve směru laser – vzorek a optické vlákno - vzorek

Galvanometrický skener							
Laser - vzorek				Optické vlákno - vzorek			
Poloha bodu		Velikost bodu		Poloha bodu		Velikost bodu	
x [mm]	y [mm]	RMS [μ m]	GEO[μ m]	x [mm]	y [mm]	RMS [mm]	GEO[mm]
0,000	0,000	3,065	4,069	0,000	0,038	3,419	4,619
0,000	-55,101	6,333	9,309	0,000	-54,275	3,407	4,913
0,000	55,101	6,333	9,309	0,000	54,363	3,362	4,866
55,093	0,000	4,412	7,898	54,479	0,045	3,401	4,818
-55,093	0,000	4,412	7,898	-54,479	0,045	3,401	4,818
52,241	55,549	7,517	19,492	51,590	54,745	3,305	4,915
-52,241	55,549	7,517	19,492	-51,590	54,745	3,305	4,915
52,241	-55,549	7,517	19,492	51,584	-54,642	3,313	4,961
-52,241	-55,549	7,517	19,492	-51,584	-54,642	3,350	4,961

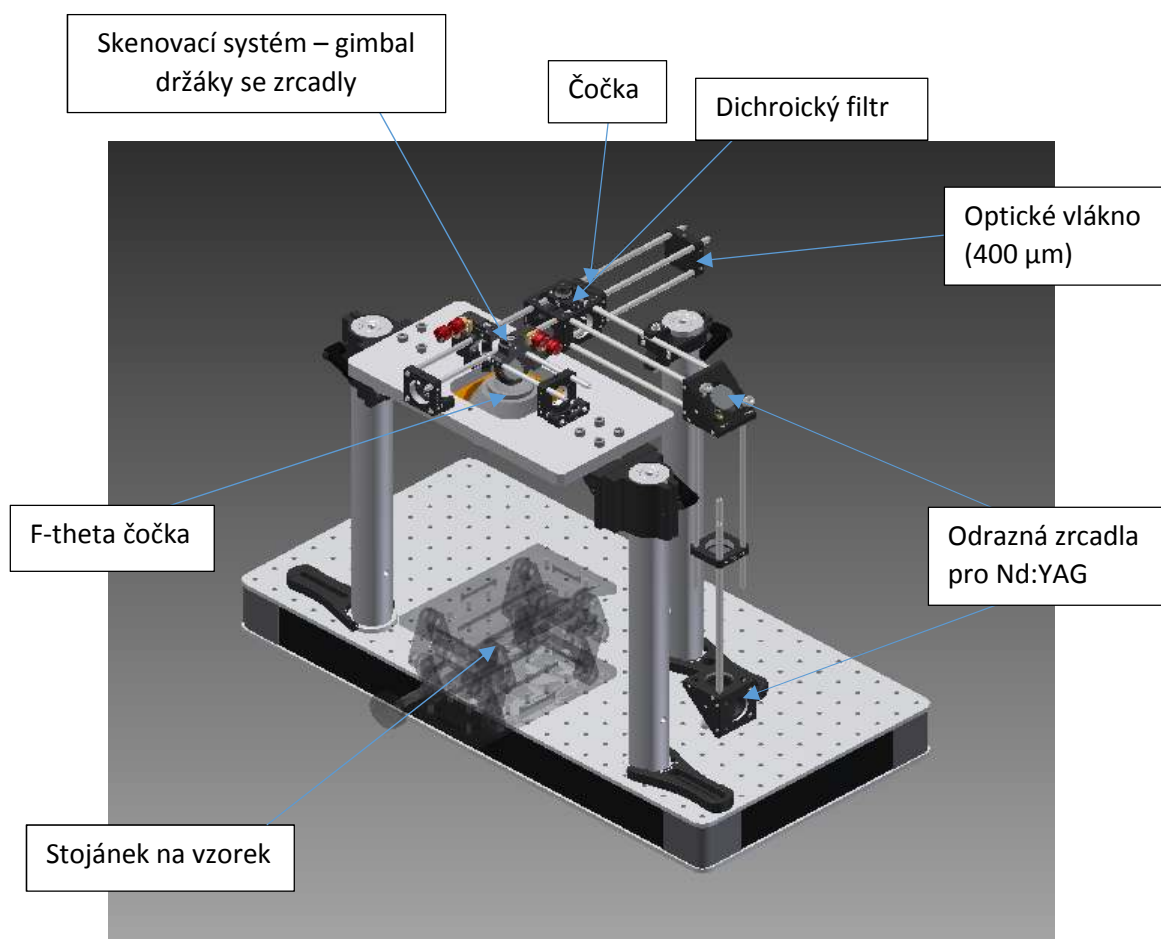
Tabulka 3: Porovnání polohy a velikosti fokusovaného bodu pro skenovací systém z gimbal držáků ve směru laser – vzorek a optické vlákno - vzorek

Gimbal držáky							
Laser - vzorek				Optické vlákno - vzorek			
Poloha bodu		Velikost bodu		Poloha bodu		Velikost bodu	
x [mm]	y [mm]	RMS [μ m]	GEO[μ m]	x [mm]	y [mm]	RMS [mm]	GEO[mm]
0,000	0,000	3,065	4,069	0,000	0,038	3,747	5,055
0,000	-55,101	6,333	9,309	0,000	-54,036	4,941	4,997
0,000	55,101	6,333	9,309	0,000	54,113	3,735	5,436
55,093	0,000	4,412	7,898	54,402	0,046	3,725	5,278
-55,093	0,000	4,412	7,898	-54,402	0,046	3,725	5,278
52,241	55,549	7,517	19,492	51,508	54,457	3,724	5,081
-52,241	55,549	7,517	19,492	-51,508	54,457	3,724	5,081
52,241	-55,549	7,517	19,492	51,522	-54,389	3,727	5,096
-52,241	-55,549	7,517	19,492	-51,522	-54,389	3,727	5,096

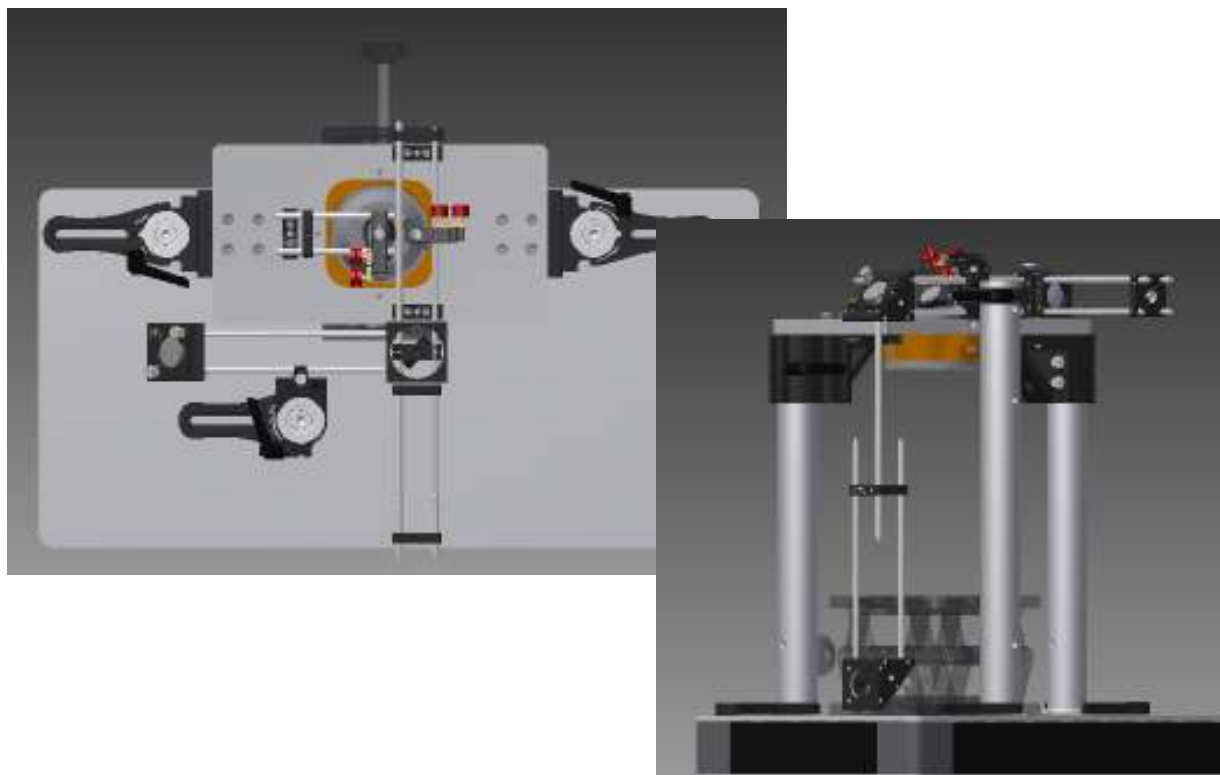
3.2.2 Konstrukční návrh

Celá konstrukce je složená z dílů od firmy Thorlabs. Na obrázku 40 je konstrukce celého skenovacího systému, jsou zde vidět i jednotlivé součásti. Konstrukční návrh byl vytvořen v programu Inventor.

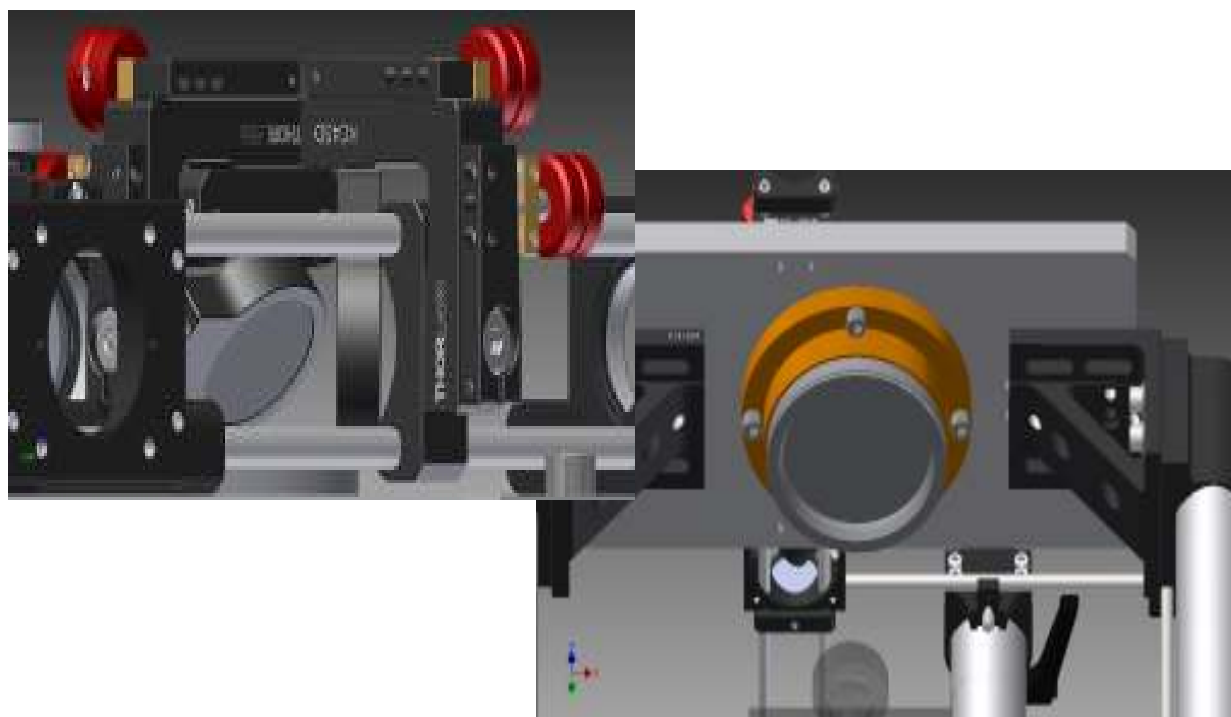
Využil se typ konstrukce tzv. klecový systém (cage system). Klecový systém má výhodu v jednoduchosti. „Centrum“ konstrukce je vyrobená hliníková deska. K této desce je ze spodní části připojená příruba, do které je zašroubovaná F-theta čočka. Deska je připojená k podpěrám, které se pohybují po stojanech vysokých 350 mm. K desce jsou dále přimontovány podpěry pro připojení klecového systému. Klecový systém se skládá z nosných tyčí, které mají různou délku. Z důvodu nastavení Gimbal držáků jsou uchyceny na nosných tyčích v kolmém směru tak, aby se laserový svazek mohl pohybovat v osách x a y. Na nosných tyčích je upevněná kostka, ve které je umístěný otočný držák s dichroickým zrcadlem. Z kostky směřují nosné tyče do dvou směrů. V přímém směru se nachází čočka s optickým vláknem a ve druhém směru jsou uchycena zrcadla pro nasměrování laserového svazku.



Obrázek 40: Konstrukce skenovacího systému s gimbal zrcadly.

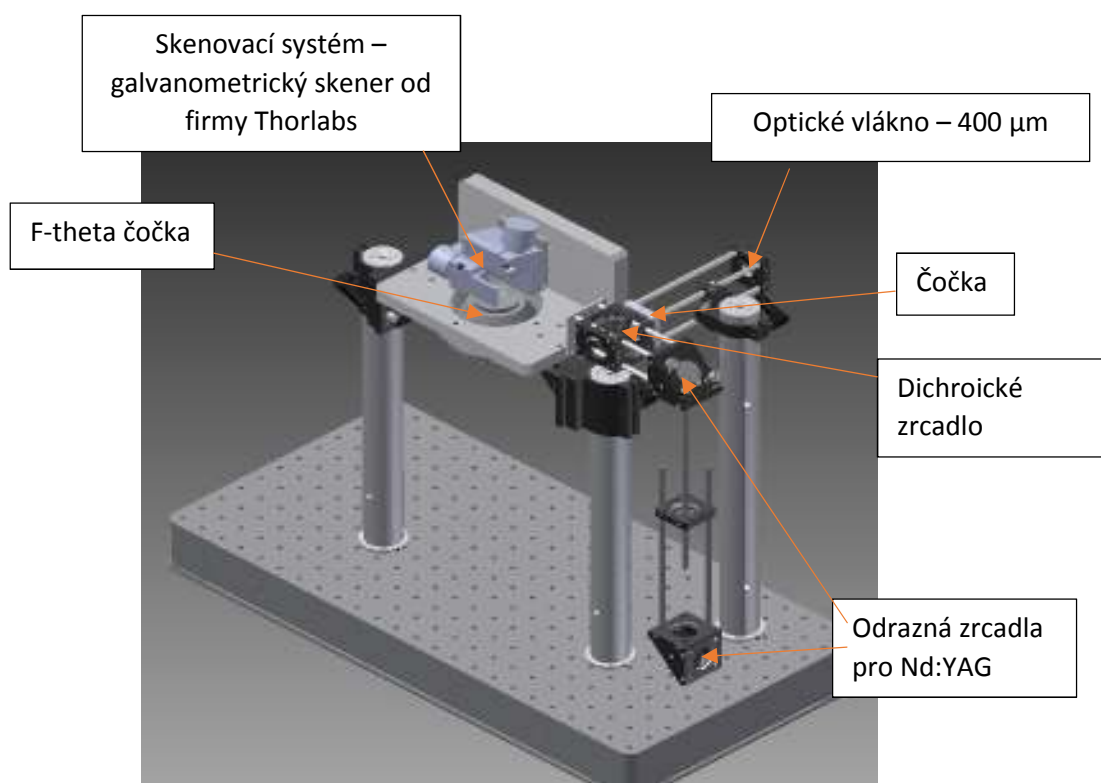


Obrázek 41: Pohled z vrchu (vlevo) a pohled ze strany (vpravo) na konstrukci.

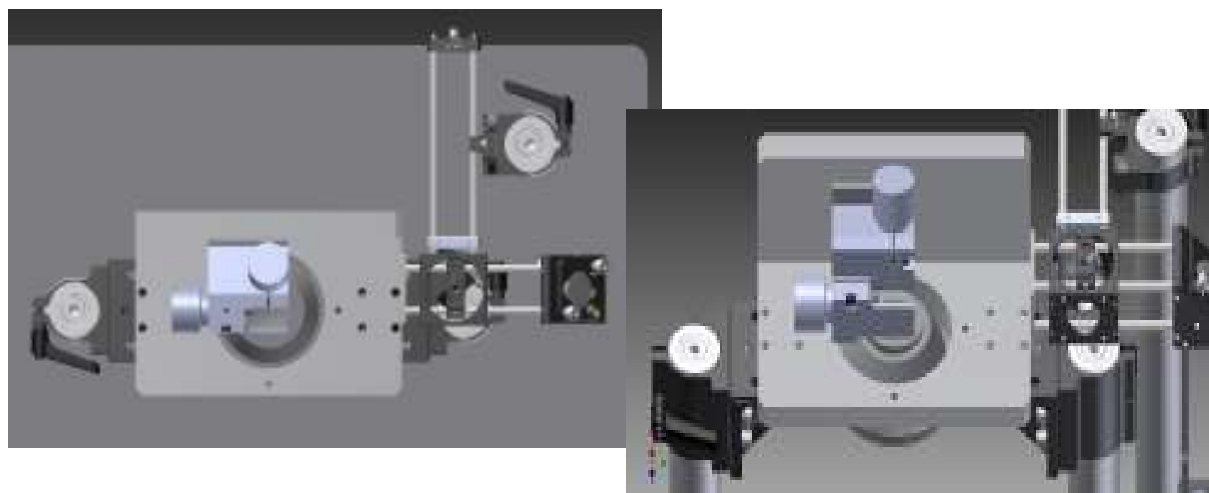


Obrázek 42: Levý obrázek je přiblížený skenovací systém skládající se z gimbal držáků. Pravý obrázek je pohled na připojenou F-theta čočku pomocí příruby ke spojovací desce.

Pokud by se využívali galvanometrické systémy, bude se muset vyrobit hliníkový obrobek ve tvaru L, kterým se spojí galvanometrický skener s F-theta čočkou. V návrhu jsem použil skener od firmy Thorlabs. Na obrázcích 43 a 44 je navrhovaná konstrukce skenovacího systému s galvo skenerem a F - theta čočkou. Návrh konstrukce je pouze ilustrativní.



Obrázek 43: Navrhované konstrukční řešení pro skenovací systém s galvanometrickými skenery.



Obrázek 44: Pohled shora (vlevo) a zepředu (vpravo) na konstrukci s galvo skenerem.

3.3 Měření

Cílem našeho měření je zjistit všechny problémy při justování optické části, chyby skenovacího systému s F-theta čočkou a následně změřit, jak se liší intenzita spektra ve středu a krajích skenovacího pole.

Jako budící zdroj plazmatu byl použit Q-switched Nd:YAG laser od firmy SOL instruments. Šířka pulsu je nastavitelná od 6 – 20 ns s maximální energií 1 J/puls. Nastavení použité pro ověření funkčnosti skenovacího systému je v tabulce 1:

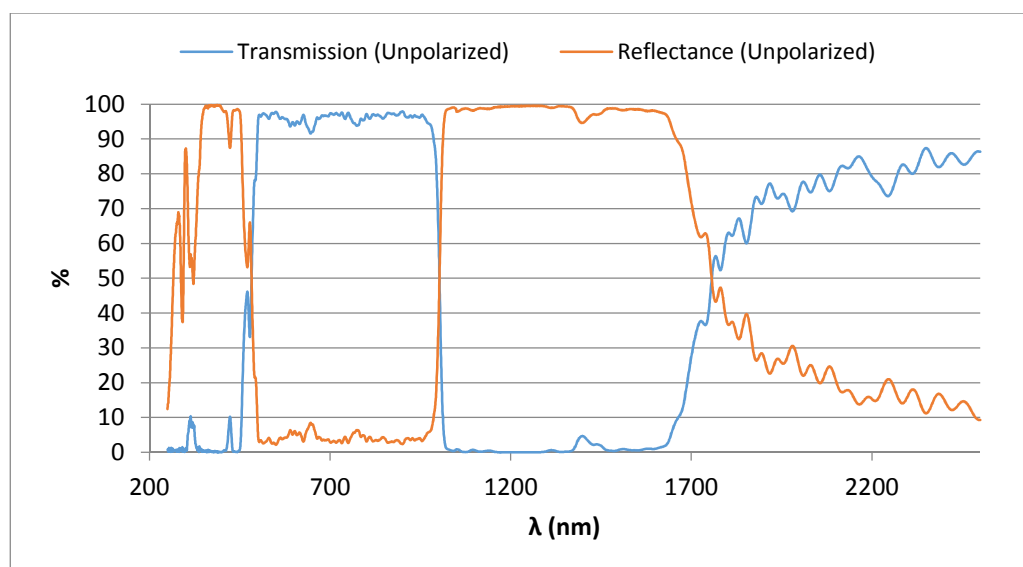
Tabulka 2: Parametry Q-switched Nd:YAG laseru při měření

ν [Hz]	10
I [A]	28,5
τ [μ s]	360
Energie pulsu [mJ/puls]	32,3

Laser byl ovládán externě přes počítač v ovládacím software interakční komory. V tomto softwaru jsme nastavili Q-spínání – zpoždění laserového pulsu bylo 360 μ s, což odpovídá energii 32,3 mJ. Po uplynutí 100 výstřelů, se automaticky vypne generování laserového záření. Zvolili jsme 100 výstřelů pro akumulaci signálu z důvodu zvýšení stability výsledků.

K měření spekter jsme využili spektrometr Mechelle od firmy ANDOR spojený s detektorem ICCD. Spektrometr s detektorem se ovládá přes jejich vytvořený software, kde se nastavují jednotlivé parametry detekce. Režim měření spekter je Single shot, i když je laser nastavený na 100 výstřelů. Závěrka na detektoru je otevřená po dobu 11 s, po kterou se zaznamenávají spektra. Po skončení všech výstřelů a uplynutí 11 s se na počítači zobrazí vyhodnocené spektrum.

Místo dichroického zrcadla DMLP1000 je dichroické zrcadlo DMSP1000. Dichroické zrcadlo DMSP1000 Z důvodu transmise nebudeme měřit spektrum v UV oblasti, obrázek 45. DMSP1000 bylo již v laboratoři LIBS, a proto je použité v experimentální části.



Obrázek 45: Transmise a reflektance dichroického zrcadla DMSP1000. Převzato z [36].

Po složení konstrukce se všemi optickými prvky je důležitým krokem nastavení optické soustavy. Použili jsme justážní laser generující vlnovou délku 532 nm, který byl zpočátku v poloze Nd:YAG laseru. Zrcadly, dostávající laserový paprsek do určité výšky, jsem nastavil laserový paprsek tak, aby se co nejvíce rovnoběžně pohyboval kolem optické osy. Po dopadu na dichroické zrcadlo jím laserový svazek prošel, protože tuto vlnovou délku propouští. Skenovací zrcadla jsme nastavili justážním laserem v podobě optického vlákna umístěného v pozici sběru plazmy optickým vláknem. Po nastavení skenovacích zrcadel byla připojena f-theta čočka, pod kterou byla umístěna hliníková deska s vyřezaným skenovacím polem 110 x 110 mm. Svazek dopadal do středu skenovacího pole. Na hliníkovou desku byl položen vzorek ze železa a nastavili jsme ho do ohniskové roviny f-theta čočky.

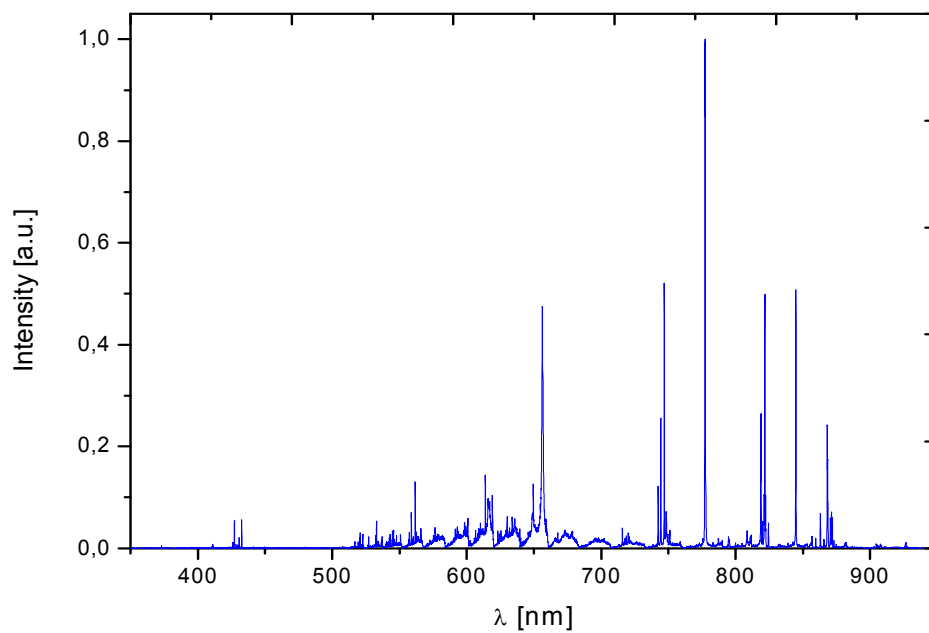
Po nastavení ohniskové vzdálenosti jsme odebrali vzorek. Spustili jsme Q-spínaný laser a pozorovali jsme, kam dopadá puls z Q-spínaného laseru a světlo z optického vlákna. Když se body nepřekrývaly, nastavili jsme pomocí justážních šroubů optické vlákno do stejného místa kde se vytvářelo plazma. Tímto způsobem by mělo být dosaženo sbírání záření z místa vytvořené plazmy.

Vyzkoušeli jsme, jak se překrývají body laserového svazku a světla vycházejícího z optického vlákna z místa sběru záření na okrajích a v rozích skenovacího pole. Zjistili jsme, že se svazky na okrajích pole nepřekrývají. Tento problém je pravděpodobně způsobený barevnou vadou → bod bílého světla je fokusován do jiné místa než vlnová délka Q-switched Nd:YAG laseru ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Odchylce bodů pravděpodobně přispívá i zkreslení, které už má F-theta čočka v sobě zabudované. Tento problém znamená, že nemůžeme optické vlákno sběru nastavit do ohniskové roviny. Optické vlákno musí být nastaveno mimo ohniskovou rovinu, aby na optické vlákno dopadal širší svazek. Takto bychom měli dostat alespoň nějaké záření z plazmy z okrajových bodů skenovacího pole do optického vlákna, ale zároveň ztrácíme intenzitu plazmy.

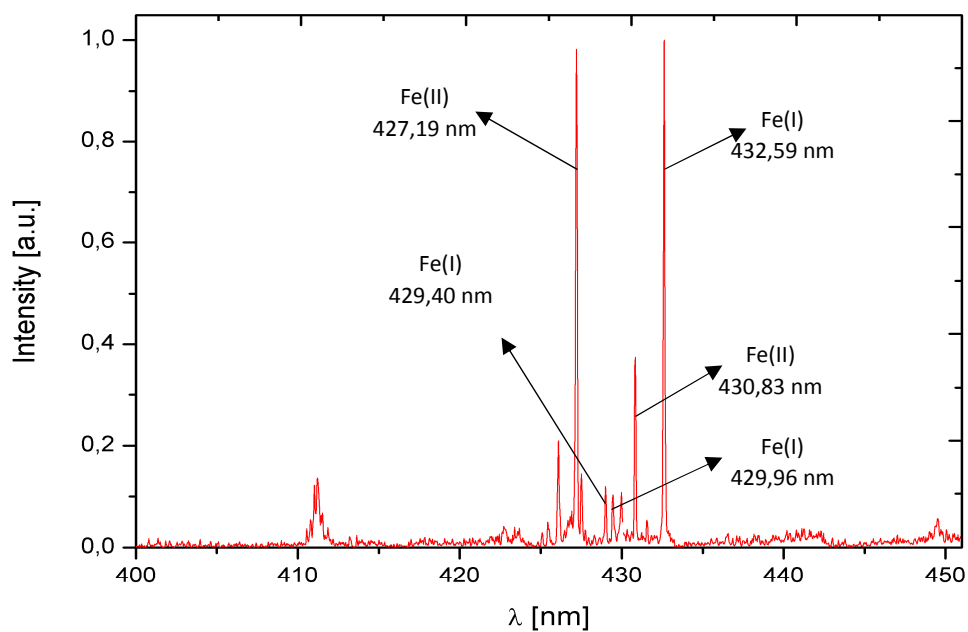
Samotné měření bylo provedeno na osách x a y a v úhlopříčkách skenovacího pole. Počátek byl ve středu skenovacího pole a další body se od sebe nacházely ve vzdálenosti 10 mm. Tím to způsobem se skenovalo až na okraj skenovacího pole. V každém bodě se naměřili tři měření, každé z nich po 100 výstřelech, z různých bodů povrchu vzorku. Kdybychom měřili v jedné pozici na vzorku, měřili bychom spodní vrstvy vzorku. Spektra naměřená v každém bodě se zprůměrovala a následně se použila funkce voigt. Funkce voigt je konvolucí gaussovy a lorentzovy funkce. Funkci jsem použil k získání intenzity píku železa Fe(I) na vlnové délce $\lambda = 427,19 \text{ nm}$. Vybral jsem tuto vlnovou délku, protože byla ve všech spektrech nejsilnější v každé části skenovacího pole.

Na obrázku 46 je celé spektrum ocelového vzorku. Je zde patrné detekované emisní spektrum ocelového vzorku ve středovém bodě skenovacího pole. Z důvodu dobré viditelnosti jsme se zaměřili na píky železa okolo vlnové délky 430 nm, které jsou názorněji zobrazeny na obrázku 47. Na určení čar železa jsem využil databázi spekter na internetové stránce atomtrace.com v záložce elements database, kde jsem si vybral spektrum železa. Na obrázku 48 jsou znázorněné vybraná naměřená spektra pro určité body skenovacího pole.

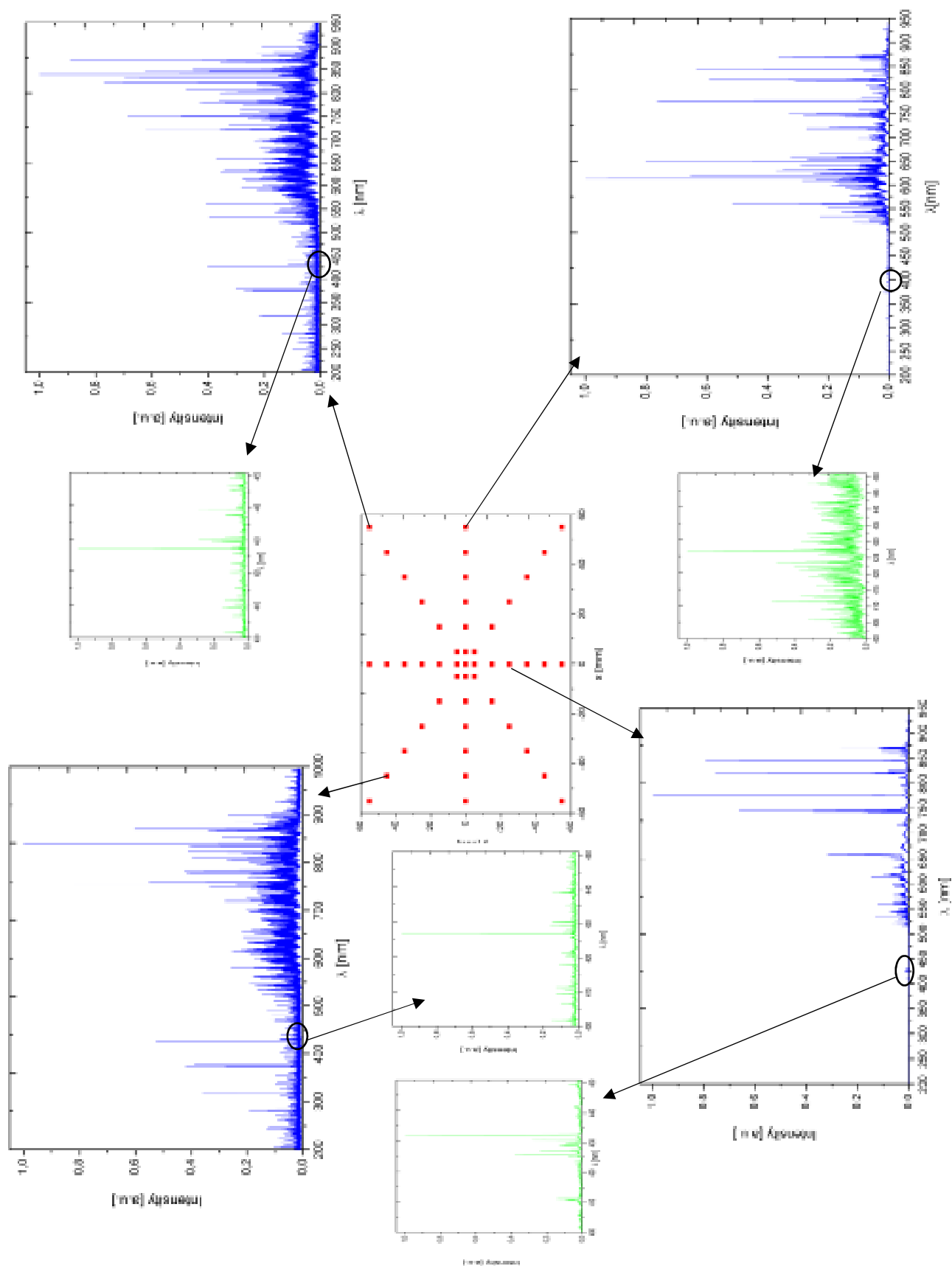
K porovnání intenzity v závislosti na bodu ve skenovacím poli, jsme použili pík na vlnové délce $\lambda = 427,19 \text{ nm}$, protože se vyskytoval ve všech naměřených spektrech a byl ze všech píků železa nejsilnější. Hodnoty intenzity jsou vyneseny ve 3D grafu, který není tolik přehledný, ale je zajímavý pro ilustraci. Pro přesnější představu změny intenzity v závislosti na poloze bodu ve skenovacím poli je na obrázku 51. Z obrázku je vidět, že intenzita velice klesá na okraj skenovacího pole. Tak velký pokles intenzity je hlavně z důvodu sbírání záření z jiného místa, než vzniká plazma a zároveň máme sběrné optické vlákno mimo ohniskovou rovinu fokusující čočky. Kombinace jiného místa sběru a velikosti svazku dopadající na optické vlákno rapidně snižuje intenzitu sbíraného záření.



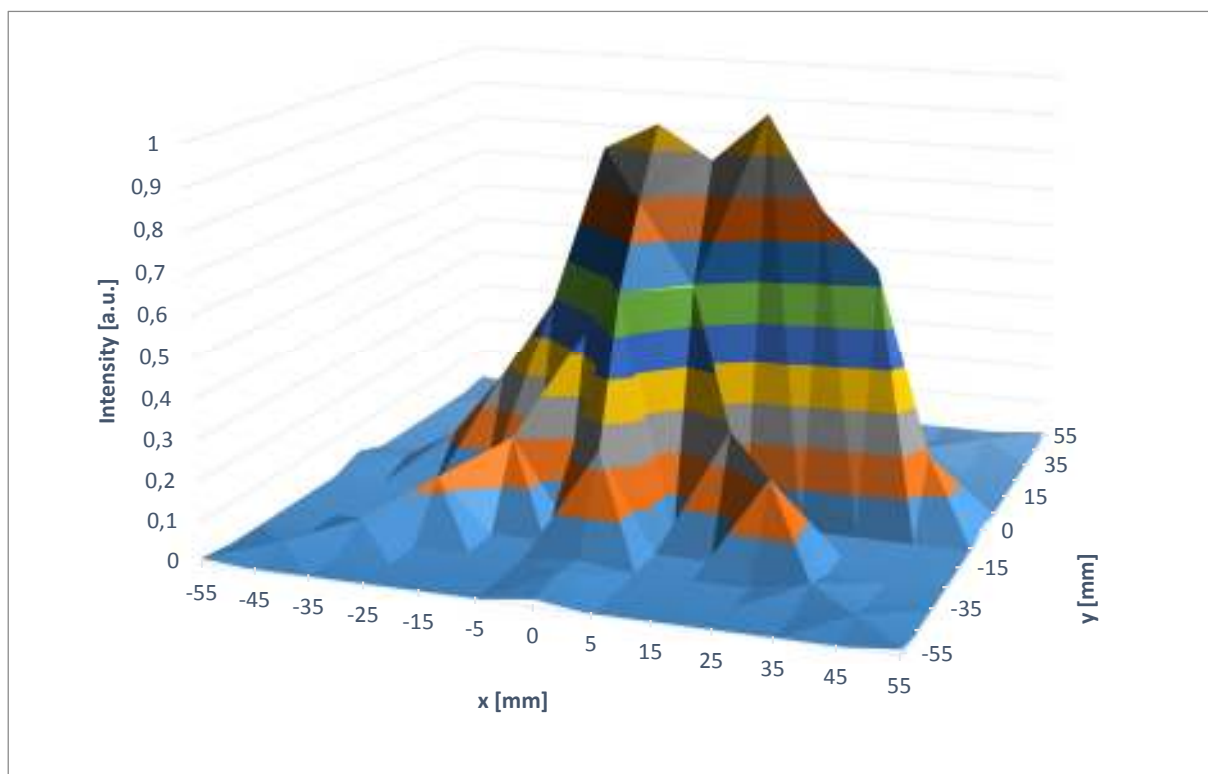
Obrázek 46: Naměřené celé spektrum ve střední poloze skenovacího pole. Poloha $x = 0$ mm a $y = 0$ mm.



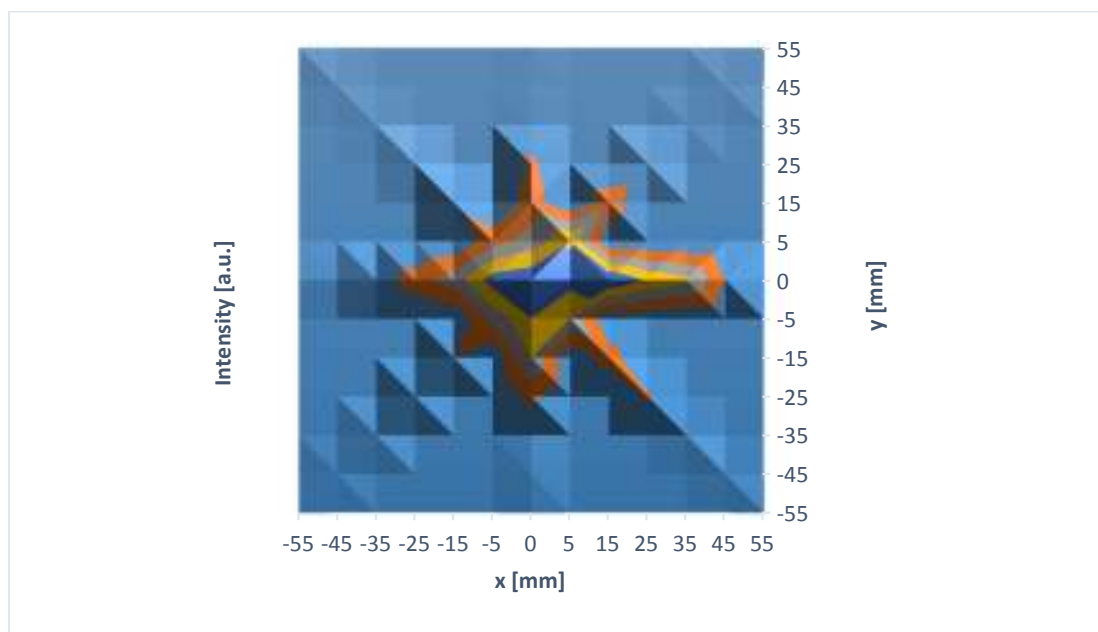
Obrázek 47: Naměřené spektrum vzorku železa s určenými železnými píky v rozsahu 400 až 451 nm.



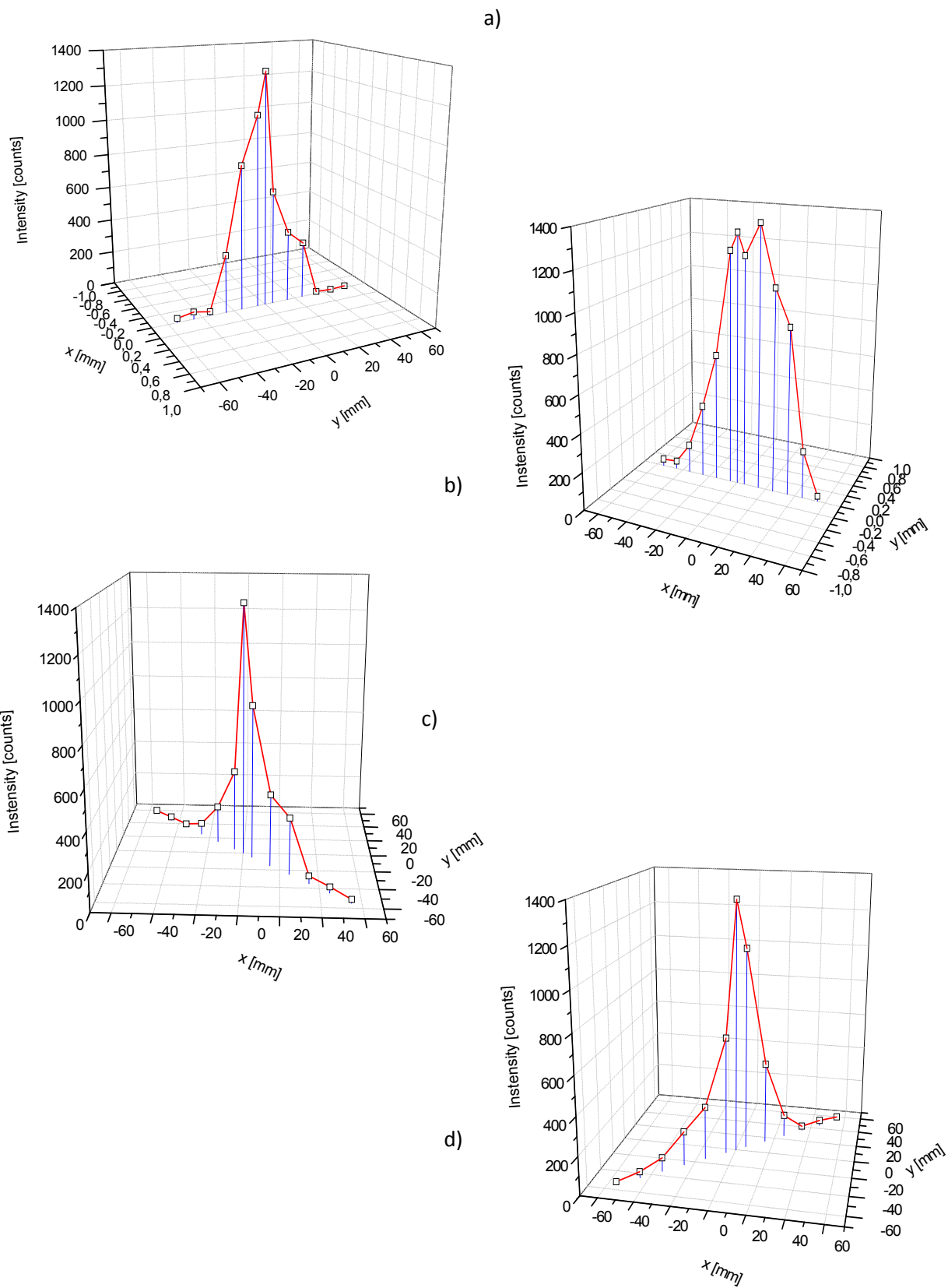
Obrázek 48: Spektra naměřená v různých bodech skenovacího pole (graf uprostřed stránky).



Obrázek 49: 3D rozložení intenzity v bodech skenovacího pole. Pohled z boku.



Obrázek 50: 3D rozložení intenzity. Pohled z vrchu.



Obrázek 51: Naměřené intenzity na ose x , y a v úhlopříčkách skenovacího pole.
a) osa y ; b) osa x ; c) d) úhlopříčky

3.4 Možnosti zlepšení optimalizace

Hlavním zlepšením optimalizace bude přesnější nastavení laserového zdroje. V momentální situaci není laserový zdroj nijak spojen s optickou soustavu skenovacího systému, což způsobuje menší vychýlení od optické osy a tím se komplikuje nastavování zrcadel. Tuhle situaci by mohl vyřešit vláknový laser nebo laser navedený přes optické vlákno. Optické vlákno by se totiž mohlo přímo zapojit do konstrukce, čímž bychom měli jistotu, že laserový svazek by se měl pohybovat okolo optické osy. Dalším vylepšením optimalizace bude použití galvanometrických skenovacích systémů, protože gimbal držák se zrcadlem před f-theta čočkou se nedá přesně nastavit z důvodu typu zvolené konstrukce a nemožnosti využití dalších pomocných nastavovacích pomůcek. Sbírání plazmy do optického vlákna, které vede do spektrometru, může být zlepšeno automatickým vychylováním vlákna v závislosti na poloze skenovacího bodu. To by vyžadovalo propojení skeneru a polohování vlákna přes program, který by byl pravděpodobně vytvořený v softwaru LabView.

4. Závěr

V této diplomové práci byl navržen a konstruován skenovací systém pro metodu LIBS. Diplomová práce se nejprve pojednává o teorii metody spektroskopie laserem buzeného plazmatu, aparatury využívající metoda LIBS a dnes velice využívaném chemickém mapování.

V kapitole 2 se zabývám již přímo skenovacími systémy pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu. Rozebírám zde obecně skenovací systémy a následně se zaměřuji pouze galvanometrické skenery, které by se měly v budoucnu využívat v přístrojích pro analyzování chemického složení různých druhů vzorků. Po skenovacích systémech jsem se zaměřil na komponenty, které se využijí v kombinaci s galvanometrickými skenery. Na konci této kapitoly jsou porovnány různé kombinace skenovacích systémů.

Následuje experimentální kapitola. Ze začátku kapitoly jsou uvedeny komponenty včetně jejich parametrů, které jsou využity v sestaveném skenovacím systému. Jediná změna je v dichroickém zrcadlu, místo zrcadla DMLP1000 je využito DMSP1000. Toto použité zrcadlo má jiné transmisní spektrum, nepropouští vlnové délky v UV oblasti. Experimentální část obsahuje dva optické návrhy. První navržený skládá se z galvanometrického skeneru, kde jsou zrcadla v ideální poloze vůči čočce. Druhým případem byl optický návrh pro naše konstrukční řešení s gimbal zrcadly. V tomto případě jsou zrcadla od sebe více vzdáleny, než je doporučená vzdálenost od výrobce čočky. Je to z důvodu velikosti zrcadel a konstrukce jejich uchycení. Samozřejmě nemůžou chybět dva konstrukční návrhy jak pro galvanometrické skenery a skener složený z gimbal držáků.

Na konci experimentální části popisují justáž systému a následné měření, kapitola 3.3. Z výsledných grafů měření je názorné, jak intenzita klesá s přibližující se vzdáleností k okrajům skenovacího pole. Sníženou intenzitu způsobuje barevná vada čočky i zkreslení a tím pádem musí být optické vlákno mimo ohniskovou rovinu fokusující čočky. Další projevující se jev snížené intenzity může být nepřesná optimalizace optické soustavy.

Konstrukční návrh s gimbal držáky není vhodné řešení pro skenovací systém. Při polohování systému (točení justážním šroubem) se držáky otřásají. Thorlabs na svých stránkách uvádí pootočení zrcadla o $\pm 30^\circ$. Maximální vychylovací úhel, který přijme čočka je $\pm 20^\circ$ z čehož plyne, že mechanický úhel je pouze $\pm 10^\circ$. Gimbal držáky by tento úhel měly pokrýt s velkou rezervou, avšak při nastavování svazku na okraj skenovacího pole byly držáky na hranici úhlového rozsahu. Tyto držáky nám ukázaly princip, jak bude fungovat polohování svazku galvanometrickými skenery, ale nejsou vhodné pro tuto aplikaci z dlouhodobějšího hlediska.

Na závěr bych chtěl shrnout několik věcí, kterých jsme dosáhli. Provedli jsme optický a konstrukční návrh pro dvě možnosti skenování. Byl sestaven skenovací systém v podobě gimbal držáku. Naměřila se intenzita na osách x a y a uhlopříčkách skenovacího pole. Na konci této práce byly navrženy možnosti optimalizace.

Přínosem galvanometrického systému je rychlost a přesnost při této rychlosti. Mezi další výhody skeneru patří nastavení frekvence skenování a malá velikost celého systému. Skenovací systém složený z galvanometrických skenerů v kombinaci s F-theta čočkou bude v určitých ohledech přínosem oproti manipulátorům, například ve velikosti skenovacího pole. V našem případě je velikost skenovacího pole 112 x 112 mm, ale výrobci nabízejí F-theta čočky i s mnohem větším skenovacím polem, což znamená větší ohniskovou délku. Oproti tomu standardní lineární manipulátory mají zpravidla rozsah posunutí kolem 50 mm. Na úkor velikosti celého posuvu existují i manipulátory s větším rozsahem posunutí. V tomto mají určitě výhodu galvanometrické

skenery. Při zvětšení velikosti skenovacího pole (velikosti vzorku) „stačí pouze“ použít velikostně stejnou čočku s jinými parametry. Systém by se musel umístit do větší výšky, ale robustnost celého přístroje by byla stejná.

Budoucí práce na tomto projektu bude náročná a mohla by být řešena v dizertační práci. Celý systém se musí optimalizovat, jak konstrukčně, tak hlavně opticky. Mělo by se dosáhnout sbírání záření plazmatu přímo z bodového zdroje plazmy a ne optickým vláknem mimo ohniskovou rovinu fokusující čočky. Možnosti optimalizace systému jsou navrženy v předchozí kapitole 3.4.

5. Seznam zkratek

LIBS – spektroskopie laserem buzeného plazmatu
Laser – zesilování světla stimulovanou emisí záření
XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie
SIMS – hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů
AES – atomová emisní spektroskopie
OCT – optická koherentní tomografie
2D – zobrazování ve dvou osách (two dimensions)
3D – zobrazování ve třech osách (three dimensions)
 $N_{1,2}$ – populace na hladinách 1 nebo 2
 $E_{1,2}$ – energetické hladiny 1/2
NA – numerická apertura
 α – vstupní úhel do optického vlákna [°]
 β – úhel mezi normálnou mřížky a difrakovaným svazkem [°]
 θ – hodnota vychylovacího úhlu F-theta čočky [°]
 λ - vlnová délka [nm]
a – rozhodující vzdálenost [mm]
d – průměr zrcadel [mm]
f – ohnisková délka [mm]
f# - f - číslo
h – výška obrazu [mm]
n – index lomu
k – Boltzmannova konstanta $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
mm – milimetry
nm - nanometry
ns – nanosekundy
fs – femtosekundy
CCD – charged coupled device
ICCD – intensified charged coupled device
FWD/BWD – Front/Back working distance [mm]
UV – ultra fialové spektrum
IR – infračervené spektrum
Au – stříbro
Cr – chrom
Na – sodík
Cl – chlor
TeO₂ – oxid teluričitý
SiO₂ – oxid křemičitý
Nd:YAG - neodým yttrium aluminium granát
Nd – neodým
Fe – železo
B - bor

6. Reference

- [1] David A. Cremers, Leon J. Radziemski; Handbook of Laser-induced breakdown spectroscopy; CRC Press; 313 p.; 2006; ISBN – 13 978-0-470-09299-6
- [2] Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter; Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and applications; 640 p.; Cambridge university press; ISBN-10 0-521-85274-9
- [3] Jan Novotný, Karel Novotný, David Procházka, Aleš Hrdlička, Jozef Kaiser; Two dimensional elemental mapping by laser-induced breakdown spectroscopy; Cit. [8.5.2018]; Dostupné online, URL: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/two-dimensional-elemental-mapping-laser-induced-breakdown-spectroscopy>
- [4] Miroslava Vrbová, Helena Jelínková, Petr Gavrilov; Úvod do laserové techniky; Nakladatelství ČVUT; 228p; 1994; ISBN 80-01-01108-9
- [5] V. Piñon, M. P. Mateo, G. Nicolas; Laser-induced breakdown spectroscopy for chemical mapping of materials; Applied spectroscopy Reviews, 357-383p.; 2013; ISSN: 0570-4928
- [6] Leo Baiser, R. Barry Johnson; Handbook of optics, volume 2 – chapter 19: Scanners; Cit. [8.5.2018]; Dostupné online, URL: http://www.photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/v2ch19.pdf
- [7] Gerald F. Marshall, Glenn E. Stutz; Handbook of optical and laser scanning; Second edition; 776 p; 2012; 13:978-1-4398-0880-1
- [8] Redmond P. Aylward; Advanced galvanometer-based optical scanner design; Sensor Review, Vol. 23 Issue: 3, 216 – 222 p.; 2003
- [9] Patrick Werheit, Cord Fricke-Begemann, Mark Gesing and Reinhard Noll; Fast single piece identification with a 3D scanning LIBS for aluminium cast and wrought alloys recycling; J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 2166
- [10] Satoshi Ikezawa, Yury L'vovich Zimin and Toshitsugu Ueda; Development of a 3D laser scanning system for Laser-induced breakdown spectroscopy, IEEE, 2014, 978-1-4779-0162-3/14
- [11] Satoshi Ikezawa and Toshitsugu Ueda; Development of a focal point positioning system for laser sensing instruments using galvanometer mirrors and tunable lens, Proceedings of the 8th international conference on sensing technology, str. 583 – 588, Liverpool, UK, Sep. 2-4., 2014
- [12] M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui and R. Fedosejevs; Detection and mapping of latent fingerprints by laser-induced breakdown spectroscopy, Applied spectroscopy, volume 60, number 11, 2006, 0003-7028/06/6011-1322
- [13] Pradeep Kumar; Metal scrap sorting system; United State Patent; Patent No.: US 6,795,179 B2; Assignee: Huron Valley Steel Corporation, Belleville, MI (US); Appl. No.: 10/336,061; Date of Patent: Sep. 21, 2004
- [14] Keiji Iso, Takashi Kuwabara; Laser beam machining apparatus using a plurality of galvanoscanners; United States Patent; Patent No.: 6,058,132; Appl. No.: 09/021,377; Assignee: Sumitomo Heavy Industries, Ltd., Tokyo, Japan; Date of Patent: May 2, 2000

[15] Sean Xiaolu Wang, Qun Li; Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) apparatus based on high repetition rate pulsed laser; United State Patent Application Publication; Pub. No.: US 2017/0067782 A1; Assignee: BWT Property, Inc.; Appl. No.: 15/166,374; Pub. Date: Mar. 9, 2017

[16] Dr. Rüdiger Paschotta; Dichroic Mirrors; RP-photonics Consulting GmbH; Cit. [30.12.2017]; Dostupné z URL:

https://www.rp-photonics.com/dichroic_mirrors.html

[17] Thorlabs, Inc.; Longpass Dichroic Mirrors/Beamsplitters: Typical Applications; Cit. [30.12.2017]; Dostupné z URL:

https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3313

[18] Thorlabs, Inc.; Longpass Dichroic Mirrors/Beamsplitters; Cit. [31.12.2017]; Dostupné z URL:

https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=9240&pn=DMSP1000

[19] Jenoptik; Basic principles F-theta lenses; Cit. [3.1.2018]; Dostupné z URL:

<https://www.jenoptik.com/products/optical-systems/customized-and-standardized-objective-lenses/objective-lenses-for-high-precision-laser-material-processing/f-theta-objective-lenses>

[20] Thorlabs; F-theta lenses tutorial; Cit. [3.1.2018]; Dostupné z URL:

https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=10766

[21] Special Optics; Laser scanning lens theory; Cit. [3.1.2018]; Dostupné z URL:

<http://specialoptics.com/support/resources/>

[22] Swift glass; Quartz vs. Fused Silica: What's the differences; Cit. [4.2.2018]; Dostupné z URL:

<https://www.swiftglass.com/tag/fused-silica/>

[23] Optotune; Optotune focus tunable lenses brochure; Cit. [4.2.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.optotune.com/images/products/Optotune%20focus%20tunable%20lenses%20brochure.pdf>

[24] Wavelength-tech; SL-532-115-165Q; Cit. [4.2.2018]; Dostupné z URL:

<http://eshop.wavelength-oe.com/Content/Images/uploaded/SL-532-115-165Q.pdf>

[25] APC-Solutions; LIBS technology; Cit. [6.2.2018]; Dostupné z URL:

<https://apc-solutions.ch/technology>

[26] University of Windsor; What is LIBS?; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libs>

[27] LIBS FME VUTBR; Teorie: Fyzikální princip – LIBS základy; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/teorie/fyzikalni-princip-libs-zaklady>

[28] Ing. Miroslav Novák; Seriál na téma lasery – Základní princip laseru a jejich dělení; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.lao.cz/laoinfo-49/serial-na-tema-lasery---zakladni-princip-laseru-a-jejich-deleni-127>

[29] AzoOptics; Raman spectroscopy – Overview and product solutions for raman spectroscopy; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=309>

[30] Andor; Echelle spectrographs the properties of high resolution echelle spectrographs; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.andor.com/learning-academy/echelle-spectrographs-the-properties-of-high-resolution-echelle-spectrographs>

[31] Andor; Intensified CCD cameras the technology behind ICCDs; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.andor.com/learning-academy/intensified-ccd-cameras-the-technology-behind-iccds>

[32] Andor; Automated 2D elemental mapping by laser-induced breakdown spectroscopy application note; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.andor.com/learning-academy/automated-2d-elemental-mapping-by-laser-induced-breakdown-spectroscopy-application-note>

[33] Santiago Silvestre; Optoelektronika, fotonika a sensory; TechPedia; 45 p.; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://docplayer.cz/33070917-Optoelektronika-fotonika-a-senzory-santiago-silvestre.html>

[34] SilloOptics; Technicon: F-theta lens; Cit. [8.5.2018]; Dostupné z URL:

<http://www.silloptics.de/en/products/sill-encyclopedia/laser-optics/f-theta-lenses/#c4141>

[35] Thorlabs; Large beam diameter dual-axis scanning galvo systems; Cit. [13.5.2018]; Dostupné z URL:

https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6057

[36] Thorlabs, Inc.; Shortpass Dichroic Mirrors/Beamsplitters; Cit. [21.5.2018]; Dostupné z URL:

https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=9240&pn=DMSP1000